a René
son frère et ami
Eugène

à reliés
veau plein, mais liant.
ou maroquin,

Dubail



1832 1

1833 1-2

1834 1-2

1832

ESSAIS

DE CHIMIE

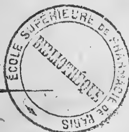
HISTORIQUE, THÉORIQUE ET PRATIQUE.

THÈSE

SOUTENUE A L'ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE
DE PARIS,

PAR DUBAIL (PIERRE-MARIE-EUGÈNE),
DE PARIS,

Le 15 Mars 1832.



PARIS.
IMPRIMERIE DE CASIMIR,
RUE DE LA VIEILLE-MONNAIE, N° 12.
1832.

PROFESSEURS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. Orfila.

Duméril.

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE.

MM. Laugier, directeur.

Bouillon La Grange, directeur adjoint.

Robiquet, trésorier.

Professeurs.

MM. Bussy, Caventou,	chimie.
Nachet, Bouriat,	pharmacie.
Pelletier, Guilbert,	histoire naturelle.
Guiart, Clarion,	botanique.

A MON EXCELLENT PÈRE.

A MA BONNE MÈRE.

Prouver que vos soins n'ont pas été inutiles à vos enfans, c'est, je le sais, vous en offrir la plus douce récompense. Que n'ai-je pu faire mieux !....

A

Monsieur Bussy.

AVANT-PROPOS.

Autorisé en quelque sorte par des exemples récens, et surtout par l'invitation d'un de nos maîtres les plus distingués, j'ai cru pouvoir aussi sortir de la route suivie jusqu'à ce jour, et tenter une thèse originale. Malheureusement cette idée m'est venue bien tard, et n'ayant point encore de sujet arrêté, sachant bien qu'il n'est pas donné à tout le monde de signaler des faits intéressans à la fois par leur nouveauté et par leur importance, que le mérite d'un ouvrage dépend beaucoup du sujet choisi, j'ai cru qu'un travail d'érudition s'accorderait mieux qu'un travail d'expériences avec mon manque de temps et d'appareils, et je me suis arrêté à l'histoire des progrès de la chimie, sujet vaste et instructif, et qui n'a point été, jusqu'à présent, que je sache, traité d'une manière complète. Mais lorsque je l'abordai, il m'arriva précisément le contraire de ce qui arrive à ceux qui veulent écrire; ils ne se dissimulent point, disent-ils, les difficultés de l'entreprise, et, sans espérer de les vaincre, ils font du moins leurs efforts pour les surmonter. Quant à moi, j'avouerai de bonne foi que je ne les avais point prévues, et que c'est comme à mon insu que je me suis trouvé engagé dans un travail qui dépasse autant les limites d'une thèse que la portée de mes forces. Lorsque enfin

j'aperçus ces difficultés, il était trop tard pour reculer. Je ne pouvais cependant conserver la prétention de faire une œuvre complète; je ne pouvais non plus renoncer à perdre le fruit des nombreuses recherches que j'ai déjà faites. Il a donc fallu me borner à une ébauche de cette grande histoire, qui, pour être achevée, réclamerait toute la science d'un Thénard ou d'un Berzelius.

Mais j'ai dû chercher aussi à suppléer à l'insuffisance de cet essai, et j'y ai joint en conséquence quelques considérations sur plusieurs points théoriques qui m'ont depuis long-temps frappé; en outre, quelques observations pratiques que j'ai eu l'occasion de faire à diverses époques. Ces détails sont sans doute fort peu intéressans; mais l'on me pardonnera d'avoir cherché à expliquer pourquoi on ne trouve pas dans cette thèse l'unité et l'ensemble que l'on a droit de rechercher dans ces sortes d'ouvrages. J'ajouterai que si ce léger essai inspire à quelque homme habile l'idée de faire une véritable histoire des progrès de la chimie, je croirai n'avoir point tout-à-fait perdu ma peine, et je me féliciterai d'avoir contribué pour quelque chose à enrichir la science d'un ouvrage qui lui manque, et qui peut concourir puissamment à son avancement et à l'intérêt qu'elle inspire.

ESSAIS
DE CHIMIE



HISTORIQUE, THÉORIQUE ET PRATIQUE.

PREMIÈRE PARTIE.

ESSAI HISTORIQUE.

Les notices, discours et dissertations qui traitent de l'origine, de la marche et des progrès de la chimie, ne manquent point. On trouve de ces sortes de résumés en tête de la plupart des traités méthodiques; Macquer, Fourcroy ont écrit sur ce sujet avec le talent qui leur était propre. De nos jours, M. Thénard, dans son Traité de chimie si connu, a suivi une marche différente et qui convient mieux à ces sortes d'ouvrages. Il fait précéder, comme on sait, l'étude de chaque corps d'un historique rapide, indiquant d'une manière succincte les noms des auteurs qui ont le plus contribué à le faire connaître. Cette méthode, la seule que l'on puisse employer dans un traité, est, sous le rapport des recherches, d'un avantage précieux pour ceux à qui le résumé de l'état actuel de la science ne peut suffire; mais ni ces généralités d'une part, ni ces indications spéciales de l'autre, ne constituent une histoire de la chimie; car les premières ne sont qu'un énoncé rapide de la marche de cette science, et tout au plus un sommaire des travaux principaux de certains hommes; les secondes, plus complètes, comme documens historiques, manquent nécessairement de cet ensemble de vues, de cette liaison d'idées

indispensables à toute œuvre philosophique. Ce ne sont le plus souvent que des tables à consulter qui n'ont de valeur pour l'histoire que comme moyens d'en faciliter l'étude. Ce qui manque donc à la science chimique, c'est une histoire comme celle d'un peuple, qui ne se contente point de dates et de tableaux chronologiques, qui ne s'attache point seulement à rappeler le souvenir des grandes époques et des grands hommes, mais qui nous y amène quand il le faut par des gradations insensibles; qui, suivant pas à pas la marche de l'esprit humain, ne nous cèle ni ses fautes ni ses louables efforts, et sache faire sortir de tout cela des leçons utiles qui nous rendent meilleurs pour la vie scientifique, comme l'histoire des nations nous rend meilleurs pour la vie sociale. Je ne doute point qu'un pareil ouvrage exécuté avec talent, avec la raison de l'âge mûr, l'impartialité d'un historien, n'exerce la plus utile influence sur l'esprit de quiconque se livre à l'étude des sciences. Eh! qui désormais, parmi nous autres jeunes chimistes, osera émettre avec pleine confiance une opinion, quelque fondée qu'elle lui paraisse, lorsqu'il verra, je ne dis pas les Becher et les Stahl, dont les grandes erreurs faisaient l'admiration de leur siècle, mais, à l'époque de notre révolution chimique, des hommes tels que Bergmann, Schèele, Berthollet, Humphry Davy, Gay-Lussac, Thénard, tomber aussi dans l'erreur en croyant rencontrer la vérité? Quel est celui que le spectacle de Priestley, aveuglé par l'esprit de système, et reniant pour ainsi dire son plus beau titre de gloire, ne corrigera point de l'esprit de système? Quel est celui à qui ne profiteront point la modestie et la simplicité de Lavoisier annonçant à l'académie les résultats de ses immortelles recherches; l'aménité, la réserve et le talent de Berthollet discutant avec Kieser les doctrines opposées du phlogistique et de la combustion; le malheur de Curaudau, à qui sa précipitation à annoncer une découverte qu'il ne se donne point la peine de confirmer, et son arrogance à la soutenir, font perdre, avec son crédit dans le monde savant, le fruit d'une opinion émise plus tard à plus

juste titre, et qui était presque une découverte, la simplicité du gaz muriatique oxigéné, enfin une foule d'exemples semblables moins connus peut-être à cause du moindre lustre répandu sur leurs auteurs, mais qui pour cela n'en renferment pas des leçons moins utiles? Croit-on que d'une pareille histoire de la chimie ne ressortirait point un ouvrage à la fois intéressant et instructif, et qui, au mérite de nous initier de la manière la plus naturelle aux secrets de cette belle science, joindrait l'avantage, peut-être préférable encore, de former pour elle notre esprit, en substituant aux défauts qui s'opposent à ses progrès les qualités les plus capables de contribuer à son avancement? Ce ne seraient point seulement des leçons de tolérance, de réserve et d'éclectisme qu'on pourrait y puiser, mais encore des principes d'une saine méthode, des élémens de succès fondés sur la connaissance des causes nombreuses qui ont fait échouer certains hommes et réussir certains autres. On y verrait que si au génie seul appartient le privilége de deviner les lois et les phénomènes les plus cachés de la nature, la persévérance, aidée d'un jugement sain, peut, dans les sciences surtout, élever certains hommes à côté des vrais génies, et faire prendre sur eux le change au monde savant lui-même; que si les théories sont indispensables pour lier les faits et donner du corps aux sciences, elles égarent trop souvent ceux qui leur attachent plus d'importance qu'aux faits eux-mêmes; qu'une pratique stérile à qui le raisonnement ne donne point la vie, est un arbre qui ne porte point de fruit; en un mot qu'il y a un écueil égal dans les trois cents distillations du mercure de Boerhaave, ou les douze cents pyro-analyses végétales de Bourdelin, et dans les spéculations hasardeuses d'Homberg sur les sels et les nombreuses expériences semées de fautes par le génie même de Bergmann. Voilà comme je comprends une histoire de la chimie; et si à l'esprit philosophique, qui seul peut lui donner le don d'instruire et d'attacher, se joignent une scrupuleuse exactitude dans l'ordre chronologique des faits, une volonté consciencieuse de ne rien taire, erreurs ou

vérités ; si elle est une reproduction fidèle de tous les écrits, mémoires, traités, polémiques qui se rattachent à cette science, mais concise, mais débarrassée de toutes les redites, de toutes les répétitions obligées qui précèdent chaque mémoire à titre historique, alors cet ouvrage sera tout à la fois une table raisonnée des faits, un traité complet de la science, une véritable encyclopédie chimique (1). Mais ce n'est pas là le travail d'un jour; de longues années peut-être ne suffiraient point pour l'achever. Qu'on songe en effet à la masse des écrits publiés en France seulement sur cette matière; qu'on songe que ce n'est point à ceux-là seulement qu'il faudrait borner ses investigations, mais que l'Angleterre, l'Allemagne, la Suède, non moins fécondes que la France, réclament aussi leur part dans cette histoire, et l'on comprendra ce que l'exécution d'une telle entreprise peut offrir de difficultés à vaincre, et exiger de persévérance et d'habileté. Aussi les idées que je viens d'émettre sont-elles à une distance immense de ce que je présente : on ne s'attendra donc point à trouver dans cette dissertation une histoire de la chimie; c'est tout simplement un essai fait par moi, encore étudiant, pour m'instruire, sans la prétention d'instruire personne ; c'est une simple réponse faite à mes maîtres qui me demandent si je suis assez chimiste pour obtenir d'être pharmacien.

La plupart des historiens admettent dans l'histoire de la chimie quatre grandes époques : 1° Celle de Beccher (1669) et de Stahl, son disciple, de laquelle date véritablement la chimie comme science ; puisque avant ce temps elle ne se composait que de faits épars, sans liaison entre eux, de procédés plus ou moins empiriques, nés le plus souvent de l'alchimie et du paracelsisme; 2° celle de La-

(1) Je ne sais si je me trompe, mais je crois qu'un cours de chimie historique présenterait aussi beaucoup d'attrait et d'utilité aux jeunes gens qui auraient déjà puisé dans les cours de chimie générale les élémens de cette science. Il complèterait leur éducation chimique, comme la philosophie complète les humanités et la rhétorique.

voisier, qui révolutionna complètement cette science, en substituant à une théorie que l'on crut inébranlable pendant un siècle, une autre théorie plus en harmonie avec les faits; 3° celle d'Humphry Davy, qui fit de la découverte de Volta un instrument puissant entre les mains des chimistes, et modifia singulièrement les principes de Lavoisier relatifs à la combustion; 4° enfin puisqu'il faut, comme les précédentes, la représenter par des hommes, celle que la postérité nommera de Gay-Lussac et Berzélius, où la chimie, débarrassée de ses doutes sur la nature des corps les plus importans, dirigea tous ses efforts vers l'évaluation des proportions des composés dont elle avait dévoilé les principes, et apercevant enfin ce *pondus naturæ,* pressenti cent ans auparavant par Stahl, sut le saisir, le soumettre au calcul, et prit rang dès-lors parmi les sciences mathématiques. Voilà les quatre époques reconnues généralement comme principales. Je ne sais cependant si, en examinant les choses de plus près, on ne pourrait pas les réduire à deux. Prenons pour exemple la dernière époque, celle des proportions définies; appartient-elle bien aux deux chimistes que je viens de citer? Oui, si on considère que ce sont eux qui l'ont les premiers établie sur des expériences précises; non, si on considère que Berzélius d'une part n'a été conduit à ses recherches sur les nombres proportionnels et les formules chimiques, que par les lois découvertes avant lui par Richter et par Wentzel, sur les rapports qui existent entre l'oxigène des bases et celui des acides, et sur les proportions correspondantes des sels neutres; que Gay-Lussac d'autre part a pu être amené à sa loi de combinaison des volumes des gaz en rapports simples, par la connaissance que l'on avait avant lui de la composition en volumes de l'eau (1) de l'ammoniaque (2), et que son beau mémoire, publié en 1803, sur les préci-

(1) Seguin avait trouvé que l'hydrogène se combinait à l'oxigène pour former de l'eau dans les proportions de 2,062 à 1 en volumes.
(2) Berthollet fils.

pitations mutuelles des oxides métalliques, où il semble, à l'occasion des oxides de fer, deviner cette loi, énoncée plus tard par Berzélius, qu'un oxide métallique exige d'autant plus d'acide pour se dissoudre qu'il contient plus d'oxigène; que ce mémoire, dis-je, n'est que l'idée de Richter, développée par un expérimentateur plus habile et un plus sévère logicien. Si l'on ajoute que Dalton avait déjà conçu son ingénieuse théorie des atomes, que Proust plaidait depuis long-temps la cause des proportions définies, que Lavoisier lui-même n'avait point été étranger à ces idées, puisqu'il avait cherché à appliquer à l'oxigénation des métaux, dans les précipitations mutuelles, ce principe que Bergmann paraphrasait dans la langue du phlogistique, savoir : que les quantités de phlogistique combinées aux métaux, sont entre elles comme les poids des métaux qui se décomposent mutuellement, on sera forcé de conclure que Gay-Lussac et Berzélius n'ont point créé, je veux dire découvert, mais exprimé des lois; qu'ils ont été non des novateurs, mais seulement les interprètes de leur siècle. Veut-on maintenant considérer cette époque comme étant celle spécialement de Berzélius, c'est-à-dire de la théorie électro-chimique; eh bien! il sera facile de prouver que sous ce point de vue, elle n'appartient qu'en partie à cet homme célèbre, puisque Robertson en l'an VIII, Vauquelin et Thénard en l'an X, Wollaston, Volta à la même époque, Humphry Davy en 1807, mais Grotthus surtout, qui sut, en 1806, rendre raison d'une manière si satisfaisante de la décomposition de l'eau par la pile, en polarisant ses élémens; puisque, dis-je, un assez grand nombre de savans avaient déjà observé la connexité qui existe entre les phénomènes électriques et les phénomènes chimiques. A la vérité, Berzélius a le mérite d'avoir fait de ces observations partielles les élémens d'un système complet, d'où il a su tirer des règles invariables pour la nomenclature chimique et la classification des corps; mais ces modifications heureuses ont-elles bien le caractère d'une révolution, ou, si l'on veut, peuvent-elles faire une époque

à part, comme la grande époque de Lavoisier, où toute une science change de face? Je ne le crois pas; ici rien n'est changé, seulement on pénètre plus avant dans les secrets de la nature des corps; un agent nouveau, jusqu'alors inaperçu, introduit nécessairement une modification dans l'explication des phénomènes de combinaison ou de décomposition. L'affinité, seule en possession de la puissance de combinaison, partage avec l'électricité cette puissance d'action sur les molécules des corps, ou, peut-être, devient l'électricité elle-même; mais rien n'est changé dans la nature, les proportions des molécules pondérables; on ne peut pas saisir sur ce point la théorie en contradiction avec les faits, comme l'avaient fait à l'égard de la théorie de Stahl, et Bayen et Lavoisier. Un seul point sapé par des expériences précises sur la chaleur spécifique, ne se prête plus à la théorie de la combustion, et reçoit, au contraire, une explication satisfaisante de celle de l'électricité. De là le crédit immense accordé à cette théorie nouvelle, que le temps, d'ailleurs, n'a fait que confirmer. Mais a-t-elle seulement modifié la nature des composés chimiques? A-t-elle fait voir, comme la théorie de Lavoisier, que les oxides métalliques ne sont point des élémens; que les métaux ne sont point des composés de phlogistique, d'huile et d'une base terreuse; que l'air et l'eau ne sont point des corps simples? Rien de tout cela; elle n'a détruit qu'une idée abstraite, l'idée de l'affinité, qu'elle a remplacée par une autre, dont la cause intime est, d'ailleurs, également inconnue; en un mot, elle n'a point porté sur la chimie proprement dite, mais, si j'ose m'exprimer ainsi, sur la physique de la chimie. Je ne crois donc devoir considérer cette époque que comme époque de progrès et de perfectionnement, et qui ne doit point être placée sur la même ligne que les deux premières, dont l'une élève pour la première fois l'édifice de la science, et l'autre le renverse pour le réédifier. Ce que je viens de dire de l'époque électro-chimique, je le dirai de l'époque électrique, ou voltaïque, ou de Davy, comme on voudra

l'exprimer. Mais, dira-t-on, cette époque a ouvert une voie toute nouvelle, en faisant reconnaître comme corps composés, des substances indécomposées jusqu'alors, et cela au moyen d'un agent nouveau. Je répondrai qu'il n'y avait rien dans ces découvertes qui choquât les analogies connues, qui ne rentrât même parfaitement dans la théorie de Lavoisier. Quant à l'agent à qui elles sont dues, on sait fort bien que s'il mit les chimistes sur la voie de ces découvertes, celles-ci ne purent être achevées et exploitées que par des procédés purement chimiques, et que si MM. Gay-Lussac et Thénard obtinrent, presque immédiatement après M. Davy et en abondance, les métaux des alcalis, par un procédé purement chimique, c'est aussi par un procédé purement chimique que, dans ces derniers temps, M. Wohler a obtenu l'aluminium, l'yttrium, le glucinium; M. Berzelius, le silicium, le zirconium; et M. Bussy, le magnésium.

Je n'admettrai donc en chimie que deux grandes époques, l'une de fondation, l'autre de révolution. Les autres seront pour moi des époques d'avancement, de perfectionnement. Comme il ne s'agit point ici d'une histoire complète, je passerai rapidement sur la première, me réservant d'insister davantage sur la seconde, qui me paraît d'une importance et d'un intérêt bien plus grands.

PREMIÈRE ÉPOQUE.

THÉORIE ANCIENNE.

Je n'ai point l'intention de remonter à l'origine de la chimie, de la suivre dans les aberrations de l'hermétisme, de l'alchimie, du spiritualisme, pas plus que dans les routinières pratiques des différens arts qui en élaboraient à force de siècles et de sueurs les matériaux isolés. Je passerai même sous silence l'époque où, par la réunion méthodique de ces matériaux, elle prit pour la première fois le caractère d'une science dans la chimie philosophique de Barner, bien que cet ouvrage soit plutôt une description raisonnée des procédés chimiques,

que l'exposé d'une science reposant sur les bases d'une théorie générale, comme elle le devint plus tard entre les mains de Beccher et de Stahl. Toutes ces choses ont été savamment traitées par Macquer et beaucoup d'autres, et je ne ferais que répéter ce qu'ils ont dit. Je suppose donc la théorie de Beccher et de Stahl établie et commençant à se répandre en Europe vers les premières années du dix-huitième siècle. Alors exposant l'état de la science à cette époque, je vais passer en revue les travaux des chimistes en France, jusqu'au moment où les communications établies entre les savans des diverses contrées de l'Europe me permettront de porter aussi sur leurs travaux l'examen auquel je continuerai de soumettre ceux des chimistes français.

D'après Stahl, le phlogistique était le principe du feu le plus pur et le plus simple (terre inflammable de Beccher) (1).

Parmi les corps de la nature, les uns, servant d'aliment au feu, produisant du feu eux-mêmes, étaient les corps combustibles; les autres, recevant seulement du feu la lumière et la chaleur, mais ne pouvant en développer par eux-mêmes, étaient nommés incombustibles. Jusque-là rien ne distingue l'ancienne et la nouvelle théorie; mais voici où la distinction commence; la matière du feu, suivant Stahl, existait dans certains corps et non dans d'autres, et ce que nous appelons combustion n'était autre chose que la séparation de ce principe des corps qui par là devenaient incombustibles. On voit qu'un corps combustible devait être plus composé que celui qui ne l'était point. La théorie nouvelle a prouvé qu'en général le contraire a lieu. Mais c'était déjà un grand pas que Stahl faisait faire à la chimie, que d'établir par la définition d'un principe particulier une distinction non-seulement entre ce principe et d'autres corps que Beccher même confondait avec lui sous le nom de terre inflammable, mais aussi entre

(1) Il faut concevoir qu'avant Stahl, tous les corps combustibles étaient regardés comme principes du feu, parce que tous avaient la propriété de le développer et de l'alimenter.

ces corps eux-mêmes, qu'une propriété commune, celle de brûler, faisait confondre sous le même nom.

Aussi, la combustion, suivant Stahl, occasionait-elle toujours la séparation des principes dont les corps étaient composés. Nous savons aujourd'hui ce qu'il y a de vrai dans cette assertion ; nous savons que la combustion peut bien en effet réduire les corps composés, surtout de nature organique, en des composés plus simples, mais jamais en isoler les élémens.

Il fallait bien, puisque telle était la propriété du phlogistique, que les corps regardés aujourd'hui comme simples fussent les composés d'alors, et réciproquement. Si chez nous le soufre, en brûlant, absorbe l'oxigène et devient par conséquent plus composé, chez les Stahliens, il perdait une portion de son phlogistique et se rapprochait davantage de l'état simple. Si la combustion était poussée à un degré plus avancé, il avait alors perdu tout son phlogistique précisément à l'instant même où, chez nous, il a absorbé tout l'oxigène auquel il peut se combiner.

Il en était de même de la majeure partie des phénomènes chimiques.

Voulait-on prouver qu'effectivement le soufre était l'acide vitriolique combiné au phlogistique pur, on mettait cet acide en contact avec un corps capable de lui fournir du phlogistique (c'est-à-dire de lui enlever son oxigène), le charbon, par exemple. On le faisait passer à l'état d'acide vitriolique sulfureux (ac. sulfureux), et si préalablement on lui avait donné plus de fixité à l'aide d'un alcali, on le réduisait véritablement à l'état de soufre par le contact du charbon dans le composé connu sous le nom de foie de soufre.

Que l'on prenne n'importe quel phénomène chimique qui ait son analogue dans les deux époques, on en trouvera le plus souvent l'explication dans l'ancienne théorie en prenant le contre-pied de la nouvelle, diminuant le poids des corps quand il augmente, l'augmentant quand il diminue, et cela d'une quantité inversement égale.

Ce qui surtout avait pu faire prendre sur ce point le change aux anciens chimistes, c'était la ressemblance frappante qu'ils

remarquaient entre les chaux (oxides) métalliques réductibles et celles qu'ils ne pouvaient jamais réduire, à quelque artifice chimique qu'ils eussent recours. Il fallait bien que ce fussent ces chaux ou ces terres qui méritassent à leurs yeux le nom de corps simples, puisqu'ils ne pouvaient parvenir à les altérer, tandis qu'au contraire il n'était point de métaux qui ne fussent altérables et susceptibles d'être convertis en chaux. Qu'on songe que la chimie pneumatique était encore dans le néant, que tout ce qui n'était point ostensiblement pesant n'était point matière, que non-seulement on était à un demi-siècle de Priestley et de Lavoisier, mais encore que l'influence de l'air sur les phénomènes chimiques et sa fixation par les corps apparens n'était pas même soupçonnée, et l'on verra qu'il était difficile qu'une théorie plus satisfaisante fût appropriée à ces phénomènes, et l'on concevra pourquoi cette théorie resta si long-temps révérée et inébranlable, et se soutint même pendant quinze ans contre les attaques formidables et irrésistibles de Lavoisier.

Si cependant les phénomènes connus et expliqués aujourd'hui avaient tous leurs analogues dans l'ancienne chimie, il serait inutile d'en faire l'histoire. Il suffirait de nommer les époques et les auteurs de leurs découvertes et puis la théorie actuelle renversée équivaudrait à l'explication dans le sens du phlogistique; mais, outre que la révolution chimique, par la marche plus sûre qu'elle a ouverte, a fait connaître un plus grand nombre de faits dans l'espace de quarante ans que n'en avait observé l'ancienne chimie dans l'espace de plusieurs siècles, il est encore dans celle-ci une multitude de faits qui se rattachent moins directement à la doctrine du phlogistique, et qui forment aussi, en quelque sorte, classe à part dans celle de la combustion. Je veux parler des corps difficilement oxigénables ou des composés non oxigénés, dont la découverte est antérieure à notre révolution : l'ammoniaque, par exemple, autrefois alcali volatil, sel volatil alcali (on ne connaissait que le carbonate), est dans ce cas. Pour la plier à l'hypothèse du phlogistique, on était obligé d'attribuer sa formation à l'altération produite dans les alcalis fixes, par le contact à

chandes matières animales inflammables. On sait que les alcalis dégagent en effet de l'ammoniaque de ces matières. Alors le phlogistique de ces dernières, combiné avec l'alcali fixe, lui communiquait l'odeur, la volatilité, etc., etc. Il est inconcevable que les chimistes alors n'aient point cherché à justifier une pareille conclusion par l'examen du résidu de la matière animale; ils y eussent probablement découvert tout l'alcali employé, et comme d'autre part ils avaient obtenu de l'alcali volatil, le résultat des pesées leur eût bientôt décelé l'erreur. Mais les moyens d'analyse n'étaient pas assez précis.

Indépendamment de ces composés reconnus aujourd'hui pour des corps non oxigénés, il en est un assez grand nombre d'autres que nous connaissons pour être à leur maximum d'oxigénation, dont les propriétés, d'après les idées que l'on s'était faites du phlogistique, réclamaient la présence de cet élément dans leur composition. L'acide nitrique (autrefois nitreux) était dans ce cas. Son analogie de volatilité, d'odeur, avec l'acide vitriolique sulfureux, qui était incontestablement un état moyen entre l'acide vitriolique et l'acide vitriolique saturé de phlogistique (soufre), la ressemblance de ses sels avec ceux du même acide, tous ces motifs avaient porté Sthal à le regarder comme une modification de l'acide sulfureux. On sait d'ailleurs que Stahl n'admettait qu'un seul acide élémentaire, l'acide vitriolique, dont tous les autres n'étaient que des états particuliers. Quand on examine de près toutes ces conceptions ingénieuses, il est vrai, mais dont l'échafaudage a été renversé par la découverte d'un seul corps, il est facile de voir que les anciens n'avaient aucun moyen d'analyse, et que si la routine les avait conduits à trouver un assez grand nombre de procédés et à former dans leurs laboratoires des êtres que la nature n'avait pu créer, ce n'était que sur de simples analogies de propriétés et d'opérations qu'ils en établissaient la composition. Pour eux, point de pesées, point de données primitives et de résultats comparables. Cette vérité est mise hors de doute par l'examen des analyses qui datent du commencement du dix-huitième siècle; on y voit que

les chimistes d'alors n'avaient d'autres moyens que la distillation; et, en effet, les analyses de réactions appartiennent à une époque plus éclairée; elles ne peuvent naître que de la connaissance approfondie non-seulement des propriétés des corps, mais encore de leurs rapports les uns avec les autres.

Les gommes résines, en 1688, ne fournissent autre chose que de l'huile et de la liqueur acide.

En 1700 et 1710, M. Boulduc parle pour la première fois de l'analyse qu'il appelle extraction. Il emploie pour l'examen de l'ipécacuanha, de la rhubarbe et autres racines purgatives, l'eau et l'esprit de vin qu'il appelle ses grands dissolvans. Ses recherches se bornent à la séparation des principes solubles dans chacun de ces menstrues; les uns sont les sels, les autres sont les soufres.

En 1708, l'eau de Vichy fournit à M. Burlet un sel minéral alcali, du soufre, du fer, et peut-être du vitriol. Il n'y trouve ni sulfate de soude, ni sel marin, ni hydrochlorate de chaux, encore moins le sulfate de magnésie.

En 1718, l'académie, après quatorze cents analyses de plantes par le feu, faites pour la plupart par M. Bourdelin, et qui avaient toutes fourni les mêmes résultats, conclut que ce travail ne peut nullement conduire à la connaissance des mixtes. C'est Lemery fils, surtout, qui fait sentir la stérilité de pareilles expériences. Ces produits semblables, dit-il, fournis par des substances de natures si diverses, sont comme les ruines de bâtimens réguliers dont les matériaux ne peuvent donner la moindre idée de leur forme et de leur structure: il pense qu'il ne faut pas pousser si loin la décomposition des mixtes pour les bien connaître, mais seulement les séparer en parties moins mixtes, telles, par exemple, que les parties salines grasses, sulfureuses, etc. On voit, du reste, que ce n'était pas la patience qui manquait aux anciens chimistes: on doit néanmoins leur savoir gré même de ces expériences négatives, car elles ont contribué, par voie d'élimination, à nous conduire dans le chemin du positif, et il est presque aussi utile dans les sciences de constater le manque de succès que le succès même.

La première analyse faite avec quelque précision, me pa-

raît être celle que Geoffroy fait de la viande, en 1730. Il met à la fois en pratique la décoction, la distillation, l'évaporation, l'analyse de l'extrait et des fibres insipides. Si les résultats qu'il obtient méritent peu d'être cités, au moins le mode qu'il emploie indique-t-il dans son auteur un esprit de méthode qui promet à l'analyse des progrès rapides.

En 1732, M. Boulduc, profitant de l'inutilité même des travaux de M. Bourdelin et des conseils de Lemery fils, soumet les plantes à un autre mode d'analyse. Il en examine les sucs. La bourrache lui fournit du salpêtre, du sel marin, du tartre vitriolé.

Enfin, en 1767, paraît une analyse de la bile, par Cadet, laquelle atteste, soit l'habileté de l'expérimentateur, soit les progrès qu'a faits l'analyse qualitative depuis le commencement du siècle; et bien que le picromel que M. Thénard y trouva en 1805 lui ait échappé, toujours est-il que l'on peut regarder ce travail comme un des plus exacts en ce genre qui eussent été faits jusqu'alors, puisque l'auteur y indique la plupart des substances qu'on y admet encore aujourd'hui.

Mais qu'il y avait loin de l'époque à laquelle les chimistes cherchaient pendant de longues années la composition du sel Seignette (1) de la porcelaine, d'un verre de bouteille (2) mal fabriqué, à celle où le moindre écolier peut reconnaître avec facilité les principaux élémens d'une substance, en sorte qu'il n'est plus possible de compter sur le secret d'une composition vraiment chimique.

Pour prendre une juste idée de cette habitude d'analogie, de tâtonnement, d'à peu près qu'avaient les chimistes d'alors, il suffit de citer la recherche (1680) par Duclos et Bourdelin, du moyen qu'avait annoncé Boyle, de rendre l'eau de la mer potable. Ils ont recours à la distillation par l'intermède du tartre ou

(1) Boulduc, après l'avoir cherchée long-temps, parvint à trouver cette composition en 1731. Geoffroy la découvrit aussi de son côté et dans le même temps. On conçoit que ce n'est point par analyse, mais par synthèse ou plutôt par tâtonnement.

(2) Geoffroy, 1728.

de la soude, et déclarent qu'ils ont parfaitement réussi. Ils ne cachent pas non plus qu'ils ont opéré sur de l'eau de mer artificielle ou eau salée, faute d'eau de mer. On sait fort bien aujourd'hui qu'avec ou sans intermède, une distillation ménagée peut rendre l'eau de la mer potable. Mais dans ce temps, cela ne devait point suffire, puisque Macquer lui-même n'a su que fort tard que cette eau n'était point bitumineuse, comme on le croyait généralement. On peut mettre ce défaut de méthode et de sévérité dans l'expérimentation, au nombre des causes qui ont le plus retardé, au commencement du dix-huitième siècle, les progrès de la chimie, de même qu'à la fin du même siècle, ce sont ces qualités qui leur ont donné la plus forte impulsion.

Il est certains phénomènes cependant, certaines opérations de la nature, dont elle soustrait opiniâtrément le mécanisme aux regards et aux recherches laborieuses du physicien. Il est quelquefois permis d'expliquer ceux-là par les analogies; mais ces explications ne doivent pas avoir à nos yeux plus de valeur qu'on n'en accorde d'ordinaire à des hypothèses; nous devons les tenir prêtes à disparaître devant le fait lui-même aussitôt qu'il nous sera donné de le saisir. Telle est celle que Lemery donnait du mécanisme des volcans dont il simula en 1700 une image frappante avec le fer, le soufre et l'eau. « Le « meilleur moyen, disait-il, d'étudier la nature, est de la « contrefaire et de reproduire en quelque sorte les phéno- « mènes qu'elle nous présente. Car alors on ne devine plus, « mais on voit; on connaît les ressorts mis en œuvre, on n'a « plus qu'à examiner les effets. » Il ne faudrait pas prendre, je crois, ce raisonnement au pied de la lettre; car il ne nous mènerait pas toujours à la vérité, mais le plus souvent à des équivalens. J'en citerai pour exemple la prétendue épuration de l'eau de la mer dont je viens de parler, et de nos jours l'opinion du célèbre Davy sur les volcans, qu'il est très-porté à considérer comme produits par des combustions de métaux, tels que le potassium, au contact de l'eau; ce qui s'éloigne un peu de l'opinion de Lemery.

Il m'est impossible de me livrer avec exactitude à l'examen

des travaux des chimistes français qui ont précédé la révolution chimique, sans adopter un certain ordre. Je suivrai donc celui qui est tout tracé dans l'ancienne théorie elle-même.

I. DES ÉLÉMENS.

Des cinquante-trois élémens ou corps considérés aujourd'hui comme simples, aucun n'était connu ou du moins regardé comme tel avant Beccher; les chimistes admettaient alors cinq principes ou élémens qu'ils définissaient ainsi :

1° Flegme ou eau. C'était tout principe qui montait à la distillation, et qui était de nature aqueuse, non inflammable.

2° Mercure ou esprit. C'était un principe également volatil, mais d'une action plus énergique et jouissant de propriétés plus actives.

3° Le soufre ou huile. C'était non-seulement le soufre commun, mais tout ce qui était doué de la propriété de brûler.

4° Le sel comprenait toutes les matières salines, de quelque nature qu'elles fussent.

5° Enfin, la terre était tout ce qui restait fixe après la distillation ou la combustion des corps.

Tels étaient les élémens admis avant Beccher : celui-ci les trouva encore trop nombreux et les réduisit à deux, l'eau et la terre. Mais pour rendre raison des propriétés de tous les composés, il fut obligé d'admettre trois modifications dans la terre. La première était la terre vitrifiable, principe de la fixité, de la solidité et de la dureté des corps; la deuxième, la *terre inflammable*, celui de l'inflammabilité; la troisième, la *terre mercurielle*, formait, avec les deux autres, les substances métalliques, et entrait aussi dans quelques composés, exemple : l'acide marin.

Stahl développa la théorie de son maître, en prouvant qu'effectivement l'eau et la terre vitrifiable entrent comme élémens dans la composition d'une infinité de corps. Il caractérisa la *terre inflammable* en la considérant comme le feu le plus pur, comme la matière de la lumière elle-même, devenue principe des corps; il la nomma *phlogistique*.

Ainsi, Stahl n'admettait que trois principes ou élémens. Ce ne fut que plus tard que le quatrième principe des anciens, l'air, admis comme tel par Aristote, reprit sa place parmi eux, et qu'il fut prouvé par les expériences de Boyle, Hâles et Blacke, qu'il entrait comme élément dans la composition des corps. Priestley et Lavoisier firent voir bientôt après qu'on devait considérer comme tel non l'air, mais seulement une partie de l'air; et, chose singulière, et qui prouve bien la nécessité, indispensable à l'avancement de la science, de communications entre les savans, Mayow, médecin anglais, avait, comme nous le verrons plus tard, en 1671, prouvé non-seulement que l'air intervenait dans les combinaisons des corps, mais que l'on pouvait même isoler, par des procédés pneumatiques qu'il décrit, la partie de l'air qui était indispensable à la production des phénomènes de la combustion et de la respiration. Il avait véritablement découvert l'oxigène. Nous verrons dans l'histoire de la théorie nouvelle pourquoi cette découverte fut stérile alors pour les compatriotes de Mayow aussi bien que pour le monde savant lui-même, et nous concevrons pourquoi ni les idées de Beccher, qui régnèrent depuis 1669 jusqu'à 1736, ni celles de Stahl, qui prévalurent alors, ne reçurent de cette importante découverte aucune altération.

De l'eau considérée comme élément.

On ne trouve point d'expériences remarquables faites en France sur la nature et les propriétés de l'eau avant Lavoisier; on savait qu'elle était un élément; cela seul écartait toute tentative qui aurait pu renverser cette opinion si bien établie. Cela aussi doit nous mettre en garde contre la sécurité qui pourrait résulter pour nous de l'opinion si bien établie sur la nature de nos cinquante-trois élémens, et nous faire voir que s'il est dangereux d'émettre avec trop de confiance des opinions individuelles, il ne l'est quelquefois pas moins de jurer par le maître.

Par une contradiction qui résultait de l'inexacte observation des faits, on admettait dans ce corps simple et indécom-

posable une petite quantité de terre qu'elle laissait pour résidu de chaque distillation. Ce fut encore Lavoisier qui reconnut cette erreur, et prouva, par des pesées exactes, que ce léger résidu provenait des vases distillatoires. Le principe reconnu depuis de la volatilisation des corps fixes par l'intermède d'une vapeur, a achevé d'expliquer cette anomalie.

On trouve en 1709 des expériences de Gauteron, secrétaire de la Société royale des Sciences, sur l'évaporation de la glace, que Boyle d'ailleurs avait déjà constatée, et qu'avaient confirmée Sedileau et Mariotte. Il trouve que cette évaporation est plus grande que celle même de l'eau qui se gèle, et qu'elle l'est d'autant plus que le froid est plus vif. Mais il ne constate ni l'état hygrométrique de l'atmosphère, ni l'intensité des vents; et c'est, comme le fait sentir l'académicien Baron, la cause de l'erreur qu'il a commise.

Les principales propriétés de l'eau n'étaient pas inconnues aux anciens. Ses trois états, son incompressibilité, la constance de sa température pour les points de liquéfaction et de volatilisation; son action dissolvante sur les substances gommeuses, extractives, sucrées, salines, l'alcool, l'éther, les huiles volatiles, etc. On ignorait néanmoins la cause qui rendait la température stationnaire vers le point de l'ébullition, ou du moins on ne faisait que l'entrevoir, car Macquer disait encore en 1778 : « Que cela vient de ce que l'eau étant volatile, se réduit en vapeurs qui s'exhalent, et s'éloignent « ainsi du feu dont elles éludent l'action, aussitôt qu'elles « éprouvent un certain degré de chaleur ». Et il cite pour preuve la machine de *Papin*. Blacke avait néanmoins, en 1756, apprécié la véritable cause de ce phénomène, et parfaitement défini la chaleur latente.

De l'air.

L'air ne faisait point partie des élémens des chimistes français jusqu'à Lavoisier. Il était pourtant admis comme tel par les chimistes anglais, du temps même de Lemery. Les premières expériences précises qui aient été faites pour constater

sa nature sont dues, comme nous l'avons dit, à Mayow, médecin anglais, qui les publia en 1674 et 1681. On trouve dans ses Mémoires une foule de vérités que l'expérience n'a fait que confirmer depuis. Ainsi, l'usage de l'air dans la respiration et la combustion; sa diminution et son absorption dans ces deux phénomènes; les rapports qui existent entre l'air et le nitre pour entretenir l'inflammation; l'absorption de sa partie vitale par le sang; l'échauffement de ce liquide par cette absorption, et son passage de l'état de sang veineux à celui de sang artériel; les propriétés que l'auteur attribue à ce principe identique dans le nitre et dans l'air, d'entretenir la combustion, la flamme et la vie, et dans lequel on ne peut méconnaître l'analogie la plus frappante avec l'oxigène; enfin, des procédés et des appareils presque semblables à ceux qui ont été imaginés cent ans plus tard par Lavoisier et Priestley, pour recueillir les gaz, les transvaser, évaluer leur absorption et leur dilatation; cette expérience si simple et si curieuse encore aujourd'hui de la combustion d'une bougie dans une cloche pleine d'air placée sur l'eau; en un mot, mille détails ingénieux qu'il faut lire dans l'original même, font de cet ouvrage une sorte d'anachronisme chimique qui semble vous transporter aux temps les plus florissans de la théorie nouvelle. Malheureusement les conclusions que Mayow tire de ses expériences le laissent pleinement dans les obscurités de l'ancienne. « Dans un vase, dit-il, où brûle une « chandelle, où respire un animal, l'eau monte quoique l'air « y soit aussi abondant qu'auparavant; car la respiration rend « autant d'air que l'inspiration en absorbe (1). L'eau monte « donc, dit-il, non pas que l'air soit condensé, mais parce « que ses particules, de raides qu'elles étaient, deviennent « flexibles. »

On voit qu'il manquait à Mayow les connaissances que nous possédons aujourd'hui sur la pesanteur des fluides élastiques et leurs tensions en raison inverse des volumes; qu'il

---

(1) L'acide carbonique contient un volume d'oxigène égal au sien.

lui manquait surtout l'expérience de Jean Rey, de Boyle ou de Bayen, sur l'augmentation de poids des métaux pendant la calcination. En résumant la découverte que fit le premier en 1630, et celle de Mayow, quarante-quatre ans plus tard, la théorie du phlogistique n'avait pas même besoin d'être fondée. Mais ces découvertes n'étaient point mûres pour leurs auteurs ni pour leur siècle. Aussi, ni leur siècle, ni leurs auteurs ne les comprirent. Elles furent même stériles pour Boyle, Hâles et Blacke, qui fondèrent quelque temps après Mayow la chimie pneumatique, et qui ne parurent point tirer le moindre profit de ses travaux. Ceux-ci restèrent ignorés même de Priestley et de Lavoisier, et ce ne fut que plus d'un siècle après qu'ils furent tirés de l'oubli où ils avaient été si long-temps et si injustement ensevelis.

On ne peut expliquer que par le peu de communications établies à cette époque entre les savans, je ne dis pas des différentes contrées de l'Europe, mais de la France elle-même, le peu de profit que des expériences bien faites et faciles à contrôler apportaient à la masse des chimistes, lorsqu'on considère que Jean Rey avait établi d'une manière bien positive, en 1630, que l'augmentation de poids des métaux pendant la calcination était due à l'absorption de l'air, et que l'on voit, malgré cela, Duclos, en 1663, rechercher la cause pour laquelle l'antimoine, pendant la calcination, augmentait de $\frac{1}{10}$ de partie (évidemment il y avait eu perte d'une partie de l'oxide par la sublimation), et l'attribuer à une altération du soufre terrestre de cette substance par le soufre volatil de l'air. Il compte même si peu sur cette action de l'air, qu'il soupçonne aussi que le vase de fer ou de cuivre dans lequel il a opéré, aura pu être rongé par l'antimoine, qui lui aura enlevé des corpuscules. « M. Boulduc, dit-il, a « trouvé, d'ailleurs, que l'antimoine cru perdait de son poids, « calciné dans un vase de terre. » Il en conclut que cette expérience étant inverse de la sienne, il fallait bien que la seconde explication qu'il avait donnée du phénomène fût vraie; et il ne se donne point la peine de répéter la calcination du régule dans un vase non métallique, ou du moins si le vase

métallique convenait mieux pour cette calcination, en ce qu'il offrait moins de chances de combinaison avec l'oxide formé, de construire un système du contenant et du contenu, et d'en déduire le poids du métal avant et après l'opération. Il eût vu alors vraisemblablement que la perte du soufre dans un cas l'absorption de l'air dans l'autre, expliquaient fort bien cette perte et cette augmentation de poids. Mais l'esprit philosophique ne guidait point encore la marche des savans.

En 1675, Bourdelin fait la même observation sur la limaille de fer, et ne tient nullement compte de l'absorption de l'air.

On ne retrouve plus d'expérience analogue chez les chimistes français qu'en 1763, époque à laquelle Tillet, occupé de l'art de la coupellation, signale l'augmentation de poids du plomb ($\frac{1}{8}$) converti en litharge. « Ce fait est, dit-il, un paradoxe chimique que l'expérience met cependant hors de « doute ; mais s'il est facile de le constater, il n'est pas aussi « facile d'en expliquer la cause ; il échappe à toutes les idées « physiques que nous avons, et ce n'est que du temps que « l'on peut attendre la solution de ce problème. » On remarque ici, sinon cette constance d'investigation qui fit plus tard trouver cette solution, du moins cette justesse d'observation, cet esprit philosophique surtout qui manquait aux expérimentateurs du dix-septième siècle.

Du feu.

Le feu, considéré comme principe, n'étant autre que le phlogistique de Stahl, et intervenant dans la plupart des combinaisons chimiques, l'histoire de ces combinaisons sera son histoire même. Celle-ci, considérée sous un autre point de vue, rentrerait plus naturellement dans la physique.

De la terre.

L'histoire de la terre principe se confond aussi avec celle des différentes terres qui n'en étaient que des modifications.

Nous passerons donc de suite à celle des corps considérés après ces quatre élémens comme les plus simples.

Des acides.

Rappelons d'abord succinctement que les acides rentraient dans la classe des substances salines; que l'eau y dominait, de même que la terre dans les alcalis; et enfin, que les sels n'étaient que des corps contenant une juste proportion des uns et des autres.

Les acides minéraux se réduisaient à trois. C'étaient le vitriolique, le nitreux, et le marin. On connaissait en outre l'acide végétal, qui se produisait dans l'analyse des substances végétales par le feu, dans l'acétification, etc., et qui, uni à différentes terres, comme, par exemple, à l'alcali fixe dans le tartre, formait les autres acides végétaux que l'on désignait alors par des dénominations empruntées à leur origine même. Ainsi : l'acide du tartre (1).

Homberg (1708) a le premier, en France, assez bien défini les acides et les alcalis, tant par leur action sur les couleurs végétales, que par leur propriété de se saturer les uns les autres. Malheureusement il mêle à ces définitions positives des hypothèses singulières qui les défigurent. Ainsi, les acides ne sont pour lui que des pointes ou de petits dards qui s'implantent dans les cavités ou cellules dont sont composés les alcalis (autrefois nommés aborbans). Cette idée, qu'Homberg caresse avec complaisance, le conduit à de singuliers raisonnemens sur l'action comparée de l'eau régale et de l'acide nitrique sur l'or et l'argent. « L'eau régale, dit-il, dissout l'or, parce que les petits dards ou pointes dont elle se « compose sont appropriés au diamètre des pores de ce métal, « et au contraire ne dissout point l'argent, parce que les pores « de ce dernier n'ont point assez de largeur pour permettre « l'entrée de ces dards. » On va croire d'après cela que l'acide

(1) Ce n'était autre chose que la crême de tartre; car l'acide tartrique a été découvert par Schëele en 1780 seulement.

nitrique, qui dissout l'argent, parce que ses dards ont un diamètre moindre, va d'autant mieux dissoudre l'or; point du tout; ces dards sont alors trop ténus, et ne peuvent plus produire à la manière d'un coin l'écartement des particules de l'or. Homberg ne s'en tient pas là; il faut qu'il poursuive son système jusque dans ses dernières conséquences. Les acides végétaux ne peuvent être autres que les acides minéraux, puisque c'est la terre aussi qui les fournit aux plantes. D'où vient donc leur moindre force d'acidité. « Ces acides, dit « Homberg, sont semblables à des paquets d'anguilles, qui, « après s'être dispersées dans le végétal, perdent la force « qu'elles tiraient de leur union. » Voilà pourtant à quel point d'absurdité l'amour des explications a conduit un homme à qui l'on doit un certain nombre de produits et de bons procédés chimiques. Il est remarquable comme dans l'enfance des sciences surtout on est ingénieux à trouver de ces sortes d'explications sur toutes choses. Il semble que l'on veuille remplacer le positif qui échappe par de frivoles hypothèses; on ne voit pas les phénomènes les plus apparens, et l'on croit voir les plus cachés; on se paie de mots. Cette invention d'Homberg peut aller de pair avec celle de Geoffroy (1707), relative aux couleurs des liquides. « Il faut, disait-il, que les « parties d'un liquide soient serrées jusqu'à un certain point « pour qu'il y ait couleur. Le noir est le dernier degré de la « condensation. »

On admettait donc, comme nous l'avons vu, trois acides minéraux seulement et un acide végétal. L'acide phosphorique découvert par Margraff en 1756, fut long-temps regardé comme acide marin modifié, et même par Lavoisier en 1772.

Tous ces acides n'étaient considérés que comme des modifications de l'acide vitriolique, qui était le plus simple de tous; on le nommait aussi huile ou esprit de vitriol, huile de vitriol glaciale, selon qu'il contenait plus ou moins de phlegme (eau).

L'acide vitriolique, découvert au quinzième siècle par Basile Valentin, formait l'alun (nom générique) avec une terre absorbante (alumine) ayant subi l'action du feu, les sélénites avec certaines terres, les vitriols avec les terres métalliques,

le tartre vitriolé avec les sels alcalis fixes ; enfin avec le phlogistique, le soufre commun.

En 1703, Homberg reconnaît, pour la première fois, l'identité de l'acide du soufre, du vitriol et de l'alun.

En 1742, dans un mémoire de Geoffroy, dont les conséquences sont bien fausses d'ailleurs, on trouve quelques expériences bien faites. Ainsi il constate que l'esprit de vitriol, qui est coloré pour avoir absorbé quelques atomes de poussière qui voltigent dans l'air, ne se blanchit au feu qu'en dégageant du gaz sulfureux. Il ne pouvait pas encore soupçonner et isoler l'acide carbonique et l'eau simultanément produits.

Ce fut Berthollet qui le premier, en 1782, découvrit sa nature, et quoique non encore converti aux idées nouvelles de Lavoisier, on peut croire qu'elles ne contribuèrent pas peu à le conduire à cette découverte. Aussi son travail rentre-t-il dans la seconde époque.

Acide nitreux (nitrique) (1).

Avant Lavoisier, les chimistes n'avaient, à ce qu'il paraît, point encore obtenu l'acide nitrique à l'état de pureté. Car celui qui est décrit dans Macquer, comme un liquide d'un jaune rouge ardent, exhalant sans cesse des vapeurs de la même couleur, produisant avec l'eau une chaleur et un bouillonnement considérables, et la colorant en bleu ou en vert, ne paraît être que de l'acide nitrique, tenant en dissolution une grande quantité de gaz nitreux.

Beccher et Stahl, persuadés qu'il n'y avait qu'un acide primitif, considéraient celui-ci comme de l'acide vitriolique même, mais combiné par le mouvement de la fermentation putride avec une certaine quantité de phlogistique.

Cette opinion reposait, comme la plupart de celles des anciens que l'analyse ne pouvait alors sanctionner, sur des

(1) Découvert en 1225 par Raimond Lulle. Sa nature ne fut démontrée qu'en 1784 par Cavendish.

ressemblances et les analogies. Ils prouvaient cette nature de l'acide nitreux : 1° par la considération des substances qui le fournissent, et qui, disaient-ils, toutes de nature organique, sont aussi fort abondantes en phlogistique.

2° Par l'analogie de propriétés qu'il présentait avec l'acide sulfureux évidemment dérivé de l'acide vitriolique, leur volatilité, leur odeur, leur action plus délétère sur les couleurs végétales que celle de l'acide vitriolique, la moindre fixité de leurs sels, etc. Voilà comment trop d'importance attachée aux analogies même les plus frappantes égarent les meilleurs esprits.

Macquer lui-même, en 1778, dans son Dictionnaire de chimie, exprime le vœu de voir poursuivre plus loin cette analogie entre ces deux acides, par l'examen comparé des sels qu'ils peuvent former avec les bases terreuses, et croit qu'on trouvera dans cet examen la confirmation de l'identité de leur nature. Mais ni lui, ni aucun des chimistes depuis Beccher, qui le regardait comme une modification de l'acide vitriolique, ne s'avisèrent de chercher à vérifier cette composition, et ce ne fut qu'en 1784 qu'elle fut démontrée par Cavendish. C'est là surtout le caractère distinctif de cette première époque, de se reposer en pleine sécurité sur les travaux du maître, et de ne jamais songer à rechercher s'il a pu se tromper. Ce motif d'une part, et, d'autre part, l'absence presque totale de moyens analytiques, l'ignorance où l'on était des différentes forces physiques, l'impossibilité d'en calculer les effets et d'en tenir compte dans les phénomènes de décomposition et de combinaison, expliquent parfaitement cette apparence d'inertie et d'indifférence pour la vérité.

Acide marin (1).

Ce que je viens de dire de l'acide nitreux peut s'appliquer aussi à l'acide marin. Cependant on ne saurait blâmer les anciens chimistes d'avoir si long-temps méconnu sa nature,

(1) Découvert, à ce qu'il paraît, par Glauber.

quand on songe combien de temps elle a encore échappé aux recherches opiniâtres des Berthollet, Cruiskhanck, Henry, Girtanner, Pacchiani, de la société Galvanique, de Pfaff, Berzelius, Davy, Gay-Lussac et Thénard, armés de toute la perfection des moyens analytiques de leur époque, d'un instrument inappréciable qui manquait aux anciens, la pile voltaïque, et enfin du secours des idées lumineuses que Blacke, Hales, Priestley et Lavoisier avaient répandues sur la chimie pneumatique.

Beecher admettait, comme nous l'avons dit, dans l'acide marin, de la terre mercurielle, dont l'existence n'a jamais été prouvée par lui ni admise décidément par Stahl. Ce grand chimiste se contentait d'exprimer le vœu que ce principe pût être définitivement mis en évidence, comme le phlogistique; mais s'il hésitait sur la présence de la terre mercurielle de Beecher dans l'acide marin, il hésitait si peu sur la manière d'envisager cet acide de même que tous les autres, comme un acide vitriolique masqué par quelque principe, qu'il allait jusqu'à prétendre avoir opéré cette transmutation des acides en acide vitriolique; assertion que du reste il n'a jamais cherché à prouver (1).

DEUXIÈME ÉPOQUE.

THÉORIE NOUVELLE.

Jusqu'à présent nous avons vu la chimie, engagée dans une fausse voie, méconnaître les phénomènes en quelque sorte les plus simples et les plus faciles à constater, par la seule

(1) Forcé par des circonstances majeures de terminer au plus tôt cette thèse, je m'arrête à ce point de la théorie ancienne; j'y joins un fragment de la théorie nouvelle, me réservant de reprendre plus tard ce travail, dont je possède d'ailleurs un grand nombre de matériaux. Je m'estimerais plus heureux, si, comme je l'ai dit, quelqu'un de nos maîtres voulait se charger de cette tâche.

raison qu'ils contrariaient les idées systématiques admises depuis près d'un siècle. Nous l'avons vue dénuée de connaissances positives sur l'influence des principales forces physiques, ne sachant ni les apprécier, ni les calculer, prendre sur la nature des corps précisément le contre-pied de la vérité, et riche de faits, de procédés et d'êtres chimiques, mais ignorante de leur véritable valeur, de leur composition élémentaire, et, à bien plus forte raison, proportionnelle, rester pour ainsi dire paralysée au milieu de ces richesses, ne découvrant que de loin en loin quelque procédé obscur, ou quelque produit nouveau dont toute l'étude se bornait à une ressemblance constatée ou à des analogies établies.

Nous allons la voir maintenant, profitant de l'expérience de ses erreurs et sachant en apprécier les causes, comme un homme que l'on remet dans la bonne voie et qui craint de s'égarer encore, s'avancer d'abord pas à pas et avec circonspection en s'appuyant sur la balance et le compas, mesurant les théories sur les faits, pesant tous les phénomènes, puis bientôt, sûre de sa marche, confiante parce qu'elle sent sa force, s'élancer avec ardeur dans la carrière nouvelle qui lui est ouverte, parcourir dans l'espace de quarante ans un chemin dix fois plus long que celui qu'elle avait fait en deux siècles, dévoilant à chaque pas les mystères les plus cachés de la nature, créant une foule de corps que celle-ci ne connaît point, pénétrant jusque dans les parties les plus déliées de la matière pour en saisir le poids et la forme, les soumettant au calcul, et pouvant enfin, comme les mathématiques elles-mêmes, se proclamer une vérité.

Pour donner une idée du chemin qu'elle a fait, des changemens qu'elle a opérés dans l'explication des phénomènes, comparons-la un instant, telle qu'elle est aujourd'hui, avec ce qu'elle était lorsque Lavoisier l'a prise. De ses quatre élémens, l'élément impondérable seul est resté, mieux connu, mieux apprécié dans ses effets, mais inconnu dans sa nature intime. Les trois autres sont rentrés dans la classe des composés. Cinquante-trois élémens ont pris leur place, et leur nombre ne permet plus qu'on ose jamais le limiter. Les mé-

taux, corps plus composés que les bases et les acides, sont devenus les plus simples; les acides et les bases sont devenus plus composés. Aux trois acides minéraux qui, encore, n'étaient que des modifications les uns des autres, plus de soixante acides nouveaux ont été substitués et doivent indéfiniment s'accroître, chacun comme corps *sui generis*, et jamais, ou du moins fort rarement, comme modification (1). Il en a été de même du seul acide végétal, soit libre, soit modifié; une foule de corps semblables sont journellement ou saisis dans les produits naturels ou créés dans le laboratoire même du chimiste. Mais chacun porte en lui-même ou dans ses combinaisons des caractères tranchés auxquels se joint comme confirmation la connaissance positive de ses élémens et de leurs proportions. L'alcali fixe, soit végétal, soit minéral, n'est plus aujourd'hui qu'un composé analogue à beaucoup d'autres, parmi lesquels il forme simplement deux espèces distinctes. Toutes ces substances qui, ainsi que lui, possèdent du plus au moins les propriétés alcalines; ces terres si longtemps indécomposables et nommées élémentaires, se trouvent recéler sous cette enveloppe terreuse les corps les plus singuliers, que l'eau enflamme et brûle avec énergie (2) en se décomposant elle-même, et ces corps si singuliers, dont l'ancienne chimie n'avait point d'analogues, sont des métaux. L'alcali animal est resté, mais non comme alcali fixe phlogistique; il a bien à lui sa nature et son individualité, et il n'est plus même nécessaire (réflexion qui du reste porte sur une assertion plus moderne), pour expliquer son analogie avec les alcalis minéraux, de lui forger une base métallique analogue et jusqu'à présent non aperçue. De nombreux composés, doués des mêmes propriétés chimiques, découverts dans le règne organique, ont fort bien expliqué cette prétendue anomalie. Enfin, la science analytique surtout, si faible, si incertaine encore il y a trente ans à peine, et qui n'était rien avant ce

---

(1) Les pyro-acides? l'acide sulfovinique (sulfate acide d'hydrogène bi-carboné de M. Serullas)?

(2) Ceci n'est vrai que du potassium et du sodium.

temps, cette science qui ne doit pas s'arrêter seulement à la séparation des principes constituans des composés, mais aussi évaluer la proportion de ces principes, sans laquelle la chimie est sans résultats; les faits et les théories sans certitude, cette science est parvenue, ou à peu près, à son dernier point de perfection. Enrichie d'une foule de réactions, elle a acquis pour le plus grand nombre des cas, dans sa partie qualitative, la possibilité d'une exécution rapide. La partie quantitative reposant sur une étude plus approfondie et plus complète des propriétés des corps, de leurs rapports de solubilité dans les différens liquides, de leurs actions réciproques, aidée des appareils les plus ingénieux, des manipulations les plus sûres; mais surtout de lois de composition invariablement établies et d'une extrême simplicité dans les composés inorganiques surtout, cette partie de l'analyse laisse aujourd'hui peu de chose à désirer. Et si à ces conquêtes de la nouvelle chimie, vous joignez une bien plus grande lucidité, malgré l'immense supériorité du nombre des faits, une langue claire et précise, qui s'apprend en une heure et dont chaque expression est une définition, des formules abrégées et expressives, qui, à l'aide de certaines lois et d'un peu d'habitude, retracent à l'esprit tout à la fois la composition et les proportions; en un mot, si avec vingt fois moins de temps et de peine, vous pouvez apprendre vingt fois plus, si avec un peu de méthode et de mémoire, la connaissance de certains principes et de certains nombres bien restreints, vous pouvez posséder et souvent deviner les rapports des élémens des composés, jusqu'aux fractions les plus minimes, contrôler l'analyse par le calcul et le calcul par l'analyse, vous serez forcé d'avouer que l'ancienne chimie, comparée à la nouvelle, était à peine une science, que les résultats obtenus ont surpassé les espérances que la révolution chimique a dû faire concevoir à son auteur, et qu'ils auraient droit de surprendre jusqu'à Lavoisier lui-même.

Mais ce n'est point en un jour que ce but a été atteint, il a fallu pour cela bien des veilles et des travaux d'hommes de génie, bien des recherches consciencieuses et opiniâtres,

bien des découvertes brillantes; il n'y a pas jusqu'aux obstacles mêmes suscités à la théorie nouvelle par l'aveugle esprit de système et l'attachement aux idées anciennes, qui n'aient aussi leur part dans ces progrès; ce sont surtout ces polémiques vives et soutenues par les premiers talens des deux partis, qui réchauffaient l'ardeur des anti-phlogisticiens. Combien de découvertes et de vérités n'ont-elles point jailli de ces contradictions? Eût-on apprécié la nature de l'oxide de carbone, s'il n'eût été indispensable à la théorie nouvelle de prouver qu'il n'était point de l'hydrogène? Qui a dévoilé aussi celle de l'acide muriatique? n'est-ce pas la nécessité de récuser sa composition, comme oxide du même corps? N'est-ce pas l'opposition de Berthollet qui a corroboré l'opinion de Proust sur les proportions définies? Cela se conçoit, rien n'est plus pernicieux dans les sciences qu'un assentiment trop facile; mieux vaut cent fois une opposition injuste; dans ce dernier cas la vérité triomphe toujours; dans le premier, l'erreur s'endort souvent à sa place.

En recherchant les causes qui ont si fort avancé la chimie depuis cinquante ans, j'ai cru en reconnaître de deux sortes : 1° Des causes de révolution; 2° Des causes de progrès; incertain de la marche que je dois suivre, ne pouvant me conformer à l'ordre chronologique, qui aurait l'inconvénient de dissocier des travaux et des faits qui se lient nécessairement par leur nature, ne pouvant davantage suivre l'ordre méthodique d'un ouvrage élémentaire, parce qu'il présenterait infailliblement des lacunes et m'exposerait souvent à établir un effet avant sa cause, une découverte conséquence avant celle qui l'a produite, j'ai dû chercher à adopter une marche à la fois moins monotone, plus sûre et plus philosophique, et je me suis arrêté à l'ordre suivant.

I. CAUSES DE RÉVOLUTION.

- CAUSES PREMIÈRES.
  - 1° L'augmentation de poids des métaux pendant la calcination : Jean Rey, Tillet, Bayen.
  - 2° Création de la chimie pneumatique : Mayow, Boyle, Hales, et principalement Blacke.
- CAUSE EFFICIENTE. Découverte de l'oxigène : Priestley, Lavoisier, Schëele.

RÉVOLUTION CHIMIQUE (LAVOISIER).

II. CAUSES DE PROGRÈS.

- I. DÉPENDANTES DE LA RÉVOLUTION CHIMIQUE ELLE-MÊME.
  - 1° Réforme de la nomenclature : Guyton-Morveau.
  - 2° Perfectiou des appareils : machine pneumatique.
  - 3° Appréciation exacte des différentes forces physiques.
  - 4° Analyse organique élémentaire : Gay-Lussac et Thenard.
  - 5° Les obstacles et l'opposition même à la théorie antiphlogistique.
  - 6° Les travaux pratiques de Klaproth, Vauquelin, Laugier, Haüy, etc., d'où sont sortis une immense quantité de matériaux pour la chimie et la minéralogie tout entière.
- II. INDÉPENDANTES.
  - 1° Les découvertes anciennes.
  - 2° Les travaux pratiques des Margraff, Macquer, Bergmann, Schëele, etc., une foule de corps découverts, de réactions observées.
  - 3° Découverte de la pile par Volta, d'où son application aux phénomènes chimiques, par H. Davy; découverte des métaux des alcalis, confirmation de la composition de beaucoup de corps, eau, acides, etc.
  - 4° Découverte des alcalis végétaux : Sertuerner, Pelletier et Caventou, etc.
  - 5° Explication d'un grand nombre d'anomalies par
    - 1° l'Isomorphisme, Mitscherlich. (Perfection des analyses minéralogiques, Beudant,
    - 2° l'Isomérie, { Berzélius, Sérullas (hydrog. carbonés).
  - 6° Les corps gras, par Chevreul.

- III. MIXTES.
  - 1° Berthollet (composition de l'ammoniaque, nombreux travaux théoriques, pratiques et d'application).
  - 2° Création de la chimie animale : Fourcroy.
  - 3° Proportions définies,
    - 1° Théorie atomique : Dalton.
    - 2° Proportions pondératives et nombres proportionnels : Wentzel, Richter, Proust, Wollaston, Gay-Lussac, Berzélius.
    - 3° Proportions en volumes : Gay-Lussac.
  - 4° Atteinte portée à la théorie de la combustion, par :
    - 1° La chaleur spécifique : Dulong et Petit, De la Roche et Berard.
    - 2° La propriété comburante du chlore, observée par Vauquelin et Fourcroy, mais devenue un argument à l'époque seulement où la simplicité de ce corps fut reconnue.
  - 5° Découverte de la simplicité du chlore annoncée par Curaudau, Gay-Lussac et Thenard, mise hors de doute par H. Davy.
    - D'où :
      - 1° Les hydracides : Le Fluor.
      - 2° L'iode et ses combinaisons : Gay-Lussac.
      - 3° Le brôme et ses combinaisons : Balard.
      - 4° Le cyanogène et ses combin. : Gay-Lussac.
    - Groupe considérable dans la chimie nouvelle.
  - 6° Électro-chimie . . .
    - 1° Grotthus, Davy, Œrsted, Ampère, Becquerel, Berzélius, etc.
    - 2° Berzélius, système électro-chimique, d'où : Formules chimiques, etc.
    - Perfection apportée à la chimie des sels.
  - 7° Extension donnée aux propriétés basiques et acides. Pour les sulfures (Berzélius), l'hydrogène carboné (Dumas et Boullay, Sérullas), les chlorures, iodures, bromures, etc.

CHIMIE D'APPLICATION,

POINT DE CONTACT ENTRE LA SOCIÉTÉ ET LE MONDE SAVANT.

Parmi les applications les plus remarquables on peut citer :

1° La lampe des mineurs : Davy.
2° Le chlore appliqué au blanchîment : Schëele, Berthollet.
3° *dito* à la désinfection.
4° Sucre de betterave : Achard. — (Époque du système continental.)
Sucre de raisin, de fruits : Proust, Parmentier, Chaptal.
Fabrication des salpêtres.
5° Extraction de la gélatine des os : Cadet de Vaux, Darcet.
6° Les nombreuses applications aux arts et à l'industrie faites surtout par Berthollet et Chaptal.
7° Toxicologie, [redacted], devenue une branche de la chimie : Orfila.
etc.

Je mets en première ligue, et comme cause première de la révolution chimique, l'observation faite en différens temps et en différens pays; savoir, en France en 1630 par Jean Rey, en 1768 par Bayen, Tillet, et en Angleterre par Hales en 1675, de l'augmentation de poids des métaux dans la calcination, observation qui, combinée avec la découverte de la chimie pneumatique ou des gaz, par Mayow (1663), Boyle, Hales et Blacke, devait donner tôt ou tard pour résultat l'oxigène.

La découverte de l'oxigène n'était donc qu'une conséquence; Priestley et Lavoisier l'ont simplement déduite; elle avait échappé à Hales qui en avait eu en main les deux élémens. Il y avait donc encore du mérite à la saisir, mais moins qu'à la développer. Aussi, Priestley, Lavoisier et Schëele, firent-ils presque simultanément cette découverte; mais Lavoisier seul l'apprécia, et si le génie bien connu de Schëele nous permet de croire que sa mort prématurée seule l'empêcha d'en faire sortir les mêmes résultats que Lavoisier, au moins ne peut-on nier que, dans le même temps où celui-ci se servait de cette découverte comme d'un instrument de révolution, Priestley ne fît tous ses efforts pour plier à ce fait nouveau la théorie ancienne, et qu'après avoir consacré la majeure partie de sa vie à en disputer pied à pied le terrain au célèbre chimiste français, il n'ait préféré, au milieu de la conversion générale, mourir en quelque sorte dans l'impénitence finale.

Si donc la première cause de la révolution chimique remonte jusqu'aux physiciens anglais, c'est au chimiste français, à Lavoisier seul que cette révolution appartient; ce sont ses recherches pleines de conscience, de sagacité, d'opiniâtreté et de génie, qui la firent triompher de tous les obstacles, non-seulement au sein de la France même, mais de l'Europe entière, et nous donnèrent ce spectacle bien propre à flatter notre orgueil national, d'une foule d'illustrations scientifiques de tous les pays, abjurant, comme elles disaient, leurs anciennes erreurs et venant se ranger tour à tour sous l'étendard de la doctrine française. Ainsi, la

même époque nous réservait tous les genres de conquêtes; mais n'anticipons point et reprenons par ordre les travaux qui amenèrent ce glorieux résultat.

LAVOISIER, 1772.

Jean Rey avait, comme nous l'avons dit, annoncé en 1630 que l'augmentation de poids des métaux pendant la calcination était due à de l'air absorbé.

Vers la fin du même siècle, Boyle et Hales avaient observé que les chaux métalliques contenaient de l'air qui contribuait à l'augmentation de leur poids. Mais Hales méconnut la nature de cet air, parce que le recueillant sur l'eau, il fut le plus souvent absorbé.

Plus tard Blacke, médecin écossais, recherchant la cause de la causticité de la chaux et des alcalis, fut conduit à examiner ce qui se passait dans la calcination de la pierre à chaux et dans le contact de cette pierre calcinée avec la dissolution de l'alcali fixe. Il reconnut que, dans le premier cas, la pierre à chaux perdait une certaine quantité de son poids, perte due à un dégagement d'eau et d'un gaz particulier qu'il trouva être l'air fixe; que si l'on venait à rendre cet air à la chaux devenue vive, elle perdait sa causticité et redevenait insipide; que l'alcali fixe en dissolution, mis en conctact avec la chaux vive, lui enlevait sa causticité, et lui cédait en échange cet air que l'on pouvait ensuite en dégager par un acide où par la calcination; qu'enfin, c'était la présence de cet air dans la chaux et les alcalis qui détruisait ou amoindrissait leur causticité. Il renversa, par ces expériences précises, les fictions de Lemery sur les particules de feu, source de la causticité, et celles du *causticum* et de l'*acidum pingue* de Meyer. Baumé, cependant, ne fut point convaincu, et continua d'admettre comme principe de la causticité et même de toute saveur le feu presque pur, distinct, suivant lui, du phlogistique.

En 1763, Tillet cherchant à perfectionner par le moyen du plomb l'art de la coupellation, remarqua que ce métal augmentait de $\frac{1}{10}$ de son poids pour être converti en litharge.

Il regarda ce fait comme un paradoxe chimique dont le temps, disait-il, devait donner la solution.

Presque dans le même temps Bayen, que le même phénomène avait depuis long-temps frappé, lut à l'Académie quelques observations qu'il avait faites sur ce sujet.

Lavoisier était présent; l'idée de Bayen fut pour lui un trait de lumière.

Tel était l'état de cette question, lorsqu'au mois de novembre 1772, Lavoisier déposa à l'Académie un mémoire où il annonçait que le gaz qui se dégageait dans les réductions métalliques était de la nature de l'air fixe, nommé par Bergmann acide crayeux.

Dans un autre mémoire sur la combustion du diamant, lu par lui la même année, il prouve que, lorsqu'on brûle des diamans dans une cloche à l'aide d'une forte lentille, si cette cloche est placée sur l'eau, l'air qu'elle renferme est en partie absorbé, et qu'au contraire son volume ne change point si elle est placée sur le mercure. Il affirme d'une manière positive que cela tient à ce que le diamant en brûlant change en gaz ou air fixe l'air dans lequel on le brûle. Le diamant, ajoute-t-il, doit donc être fixe dans l'air des effervescences et dans le vide de la machine pneumatique.

Voilà donc un rapport établi par Lavoisier, entre les phénomènes de la réduction des chaux métalliques par le charbon, et la combustion du diamant dans l'air. Voilà le premier pas fait pour expliquer la nature de l'acide crayeux, celle du diamant et l'analogie de l'air avec celui des chaux métalliques. Mais quelle constance ne lui a-t-il pas fallu pour établir seulement ce premier point!

Que d'appareils et de procédés ingénieux, non-seulement pour opérer cette combustion de manière à pouvoir recueillir le gaz formé, mais pour trouver la cause de cette diminution de volume dans un cas, et de cette permanence dans l'autre, et, enfin, pour constater la nature du gaz produit! Qu'on songe que six mille florins de diamans employés à étudier leur évaporation par le grand-duc de Toscane, auteur de cette découverte; que les nombreux travaux de Darcet, Rouelle,

Macquer et Lavoisier lui-même, n'avaient abouti qu'à constater ce fait, savoir que le diamant disparaissait à un feu violent (1); que Darcet, à la vérité, avait bien aperçu le premier que, dans un vase fermé, l'évaporation n'avait pas lieu, mais qu'il n'avait pu reproduire cette circonstance et n'en avait point prévu la cause; et l'on verra que si un fait si simple en apparence, l'évaporation, présentait tant de difficultés, il devait s'en trouver bien plus encore dans l'appréciation des circonstances, de la nature et des produits de cette évaporation.

En novembre 1774, paraît un autre mémoire de Lavoisier, sur la calcination des métaux dans des cornues fermées. L'air, dit-il, diminue en poids à peu près autant que les métaux augmentent; en revivifiant par la poudre de charbon la chaux d'étain formée, il retrouve un volume égal d'un air semblable à celui des fermentations. Il tire de ses expériences ces conséquences, 1° qu'on ne peut calciner qu'une certaine quantité d'étain dans une certaine quantité d'air; 2° que cette quantité est plus grande dans une grande cornue que dans une petite; 3° que cette cornue pèse exactement avant comme après la calcination, quoique l'étain ait augmenté de poids : ce qui prouve que cette augmentation n'est point due à l'absorption de la matière du feu ou autre substance extérieure, comme l'avait déduit Boyle de ses expériences; 4° que l'augmentation est assez en rapport avec le poids de l'air absorbé.

Lavoisier a opéré avec tant d'exactitude, qu'il va jusqu'à dire que la partie d'air absorbée doit être spécifiquement un peu plus pesante que celle qui ne l'est point. L'air de l'at-

(1) Ce fut Leblanc, joaillier, qui présuma le premier que cette évaporation tenait à l'action de l'air; il consentit à sacrifier quelques diamans, mais à la condition de diriger lui-même l'opération. Il échona.

Un autre joaillier, M. Maillard, sacrifia trois diamans et arrangea lui-même son appareil en prenant les plus grandes précautions pour les préserver du contact de l'air. Ses précautions furent bien prises, il réussit.

mosphère aurait donc une pesanteur intermédiaire entre ces deux airs. Certes, une telle remarque ne pouvait être faite que par un observateur bien attentif; aussi cette observation fut-elle la découverte de l'azote.

C'est surtout sur les chaux de plomb, soit par le feu, soit par les acides qu'avait opéré Lavoisier; aussi n'a-t-il point encore aperçu, mais seulement soupçonné l'oxigène. Il n'en arrive pas moins à cette conclusion que l'augmentation de poids des terres des métaux, est due à une matière aérienne gazeuse, qui lui est unie et qui contribue à leur état et forme des chaux métalliques, que le principe inflammable (charbon) ne contribue point matériellement, et par son union directe, à la réduction des chaux; il serait tenté d'ajouter que cette substance aérienne fait seule leur différence d'avec les métaux, et qu'il suffit de la leur enlever pour leur rendre toutes leurs propriétés métalliques : ce qui, parfaitement prouvé, doit détruire toute la théorie du phlogistique, c'est-à-dire du feu combiné. Mais il n'ose encore trancher d'une manière si positive une si grande question.

Bayen est plus hardi : des expériences analogues sur les précipités de mercure, mais, une entre autres, plus convaincante, celle de la réduction de ces précipités en mercure coulant sans l'intermède du charbon, le décident tout à coup et lui font regarder la conjecture de Lavoisier comme une vérité démontrée. Chose singulière, Bayen, chimiste si exact d'habitude, n'a point examiné la nature du gaz obtenu dans ce dernier cas. Il était en volume égal à celui qu'il obtenait par intermède, il l'obtenait du même composé. Aussi ne lui vint-il pas même à l'esprit de faire, touchant sa nature, le plus léger essai. S'il l'eût fait, la révolution chimique lui appartenait peut-être. Mais il mania, transvasa, et mesura l'oxigène sans le connaître.

Pendant que ces choses se passaient en France, Priestley, physicien anglais, s'occupait aussi de l'examen des précipités de mercure; comme Bayen, il parvint à les réduire sans addition; mais, mieux inspiré que lui, il examina le gaz qu'il en avait extrait. Il n'eut pas de peine à le reconnaître pour

différent de tous ceux que l'on connaissait jusqu'alors, et à en constater les propriétés singulières. Cependant, loin d'en argumenter contre la théorie du phlogistique que ce fait semblait si fort ébranler, il n'eut rien de plus à cœur que de le plier aux principes de cette théorie. Le gaz, disait-il, que l'on obtient des réductions métalliques avec addition de matière combustible; celui des terres calcaires, des alcalis, de la fermentation ; l'air fixe, en un mot, dont la nature nous est inconnue, ne peut-il pas, d'après ce que nous savons des chaux métalliques, être considéré comme un composé dont les élémens seraient le principe de l'inflammabilité, ou phlogistique, et l'air ; et, alors, en supposant que ce gaz fixe existe dans les chaux métalliques, comme leur réduction par une matière combustible semble le prouver, ne peut-on pas concevoir que le phlogistique nécessaire pour rendre aux chaux métalliques leur qualité de métaux, soit emprunté à cet air fixe par le métal lui-même, lorsque sa réduction se fait sans intermède, et qu'au contraire, lorsqu'il y a contact d'une matière combustible, le gaz soit dégagé sans altération et avec tout son phlogistique par le phlogistique de cette matière même qui fait l'office de précipitant? Dans ce dernier cas, on a un air phlogistiqué ou air fixe; dans le second, l'air déphlogistiqué ou air éminemment pur. Ce n'était point certainement là résoudre la difficulté; car, pour ne point renoncer au phlogistique dans les métaux, Priestley était obligé de l'admettre dans les chaux métalliques, concurremment avec l'air, en un mot, de compliquer la composition des unes jusqu'alors regardées comme simples, pour ne point simplifier les autres qu'on regardait comme composés. Exemple remarquable de l'autorité des vieilles doctrines sur les esprits systématiques, et, en même temps, bien propre à faire sentir la distance qu'il y avait de la découverte de Priestley à une révolution dans la science. On ne peut nier aussi que ce fait ne fasse ressortir d'une manière plus frappante encore la sagacité des chimistes français. Car eux, qui n'ont fait que deviner l'oxigène, en ont déjà calculé toutes les conséquences, et Priestley nie ces conséquences après l'avoir découvert.

Mais Lavoisier ne l'a pas cherché long-temps. La découverte de Priestley n'était pas parvenue en France qu'il l'avait faite de son côté. Il avait, guidé par Bayen, quitté les chaux de plomb pour celles de mercure; celles-ci, d'une réduction plus facile, promettaient à l'opérateur une manipulation plus commode et plus de chances de succès. Aussi, le premier gaz qu'il obtint fut-il l'oxigène qu'il nomma d'abord air éminemment pur, comme Priestley l'avait nommé déphlogistiqué; seulement la conséquence qu'il en tira fut plus naturelle, elle changea sa prévision en certitude. Il vit que dans la réduction par le charbon, celui-ci disparaissait à mesure que le mercure se revivifiait; que le gaz dégagé alors différait complètement de l'autre; qu'au lieu d'être éminemment respirable, comburant, il avait toutes les propriétés de l'air fixe, d'être impropre à la respiration, à la combustion, d'enlever la causticité aux alcalis et à la chaux, rendre l'eau gazeuse, troubler l'eau de chaux, etc., et il en conclut avec la plus grande vraisemblance que l'air fixe n'était qu'une combinaison du charbon avec la partie respirable de l'air; ainsi, d'un seul fait, Lavoisier fait deux découvertes que cinquante ans ont confirmées, et pose les bases sur lesquelles il va bientôt élever l'édifice de la chimie nouvelle.

1776. L'année suivante, en répétant les expériences de Priestley sur les nitrates et cherchant à en analyser les circonstances, il avance un fait nouveau qui est aussi resté une vérité; savoir, que l'acide nitreux est un composé d'eau, d'air nitreux et d'air éminemment pur.

L'année 1777 vit paraître une suite de mémoires qui n'étaient que le développement de son principe; mémoires bien propres par leur étendue, le nombre et la précision des expériences, à donner la mesure de la persévérance de cet homme de génie, non moins que de son rare talent d'observation et de la sagacité de son esprit.

Dans l'un de ces mémoires, où il rappelle d'abord les expériences de Boyle et de Hâles sur l'absorption, par certaines substances, d'une partie de l'air de l'atmosphère;

celles de Hâles, dont le but inverse était la mesure de la quantité de fluides aériformes que laissaient échapper les corps; les conclusions que ce célèbre physicien avait tirées de ses observations, savoir, que les différences qui existaient entre les fluides expansibles devaient être attribuées à quelques parties matérielles que l'air avait retenues de la même manière que le fluide aqueux, identique dans tous les corps, conserve, après en avoir été séparé, l'odeur et la saveur propres à chacun, il ajoute que cependant une foule d'expériences ont depuis long-temps démontré que ces substances expansibles étaient essentiellement différentes; que notre atmosphère, loin d'être formée d'un fluide simple, était au contraire un mélange de plusieurs fluides; qu'il est donc indispensable de tenir compte, dès à présent, de ces agens négligés jusqu'alors dans les analyses, et qu'il l'est surtout de répéter toutes les expériences qui ont été faites; car l'ignorance où l'on était de l'influence de l'air sur les phénomènes chimiques a dû être, suivant lui, une source très-habituelle d'erreurs. C'est là le grand travail qu'il a entrepris et auquel il verrait avec la plus vive satisfaction les chimistes, ses compatriotes, prendre part; il croit aussi qu'il est avantageux pour l'avancement de la science, que chacun fasse connaître les résultats qu'il obtient, à mesure qu'il les obtient, et que pour lui il aime mieux livrer les siens, tout imparfaits qu'ils sont, à la publicité, afin que les hommes qui s'occupent des sciences puissent en retirer, s'il y a lieu, quelque utilité pour leurs recherches, que de risquer, en cherchant pendant de longues années à les conduire près de la perfection, de les empêcher de porter tous leurs fruits. Ainsi, Lavoisier appelait l'indulgence sur des travaux qui méritaient l'admiration et pour lesquels l'Académie n'eut que de la froideur, elle qui trouvait toujours des éloges pour les moindres faits qui rentraient dans la doctrine révérée de Stahl.

Mais c'est que Lavoisier attaquait cette théorie, c'est qu'il l'ébranlait dans ses fondemens, c'est qu'il la démontrait fautive et incomplète, et dans ses mémoires antécédens

sur la calcination, et dans ceux qu'il donna cette année sur différentes questions de la première importance.

Ainsi son mémoire sur la combustion du phosphore démontre que ce corps éprouve une augmentation de poids pour passer à l'état d'acide phosphorique (1), que cet acide n'est point par conséquent le phosphore privé de son phlogistique, mais bien saturé de la portion la plus pure de l'air; car, dans le premier cas, il aurait éprouvé une perte au lieu d'une augmentation de poids; il établit d'ailleurs d'une manière positive que cette combustion ne peut avoir lieu que dans un certain rapport avec l'air de la cloche et une absorption proportionnelle de celui-ci; que cet air, qui a cessé d'être respirable, le redevient si on lui ajoute une certaine quantité de l'air tiré de la réduction du mercure.

La même chose, dit-il, a lieu dans la combustion du soufre. Le soufre ne serait donc que l'acide privé de cet air, et réciproquement. On pourrait, il est vrai, admettre que le phlogistique du phosphore et du soufre, pendant que leur acide se combinait avec une partie de l'air atmosphérique, s'est combiné lui-même au reste de cet air; mais la première opinion lui semble plus vraisemblable et plus en rapport avec les faits: c'est ce que ne pensèrent point les chimistes ses contemporains; ceux d'entre eux qui avaient le moins d'antipathie pour les opinions de Lavoisier, adoptèrent la seconde hypothèse, qui s'éloignait moins de la théorie reçue.

Son mémoire sur l'absorption de l'air par le pyrophore et son augmentation de poids, jette le plus grand jour à la fois sur cette combustion et sur la nature et la formation des acides. Le pyrophore, dit-il, change de nature par l'absorption de l'air; il contenait du soufre, il contient de l'acide vitriolique. Mais, lui objectait-on, pourquoi, si l'acide vitriolique perd de l'air vital pour former du soufre, ne se dégage-t-il que de l'air gazeux et de l'air inflammable dans la formation de ce pyrophore? C'est, répondit-il, que l'air

(1) Il examine aussi la combinaison de l'acide phosphorique avec la chaux, et la différencie de la craie.

vital, combiné avec la substance charbonneuse, produit l'air gazeux de la même manière qu'il les produit dans les réductions de chaux métalliques par le charbon, application remarquable des principes qu'il avait posés à l'explication de phénomènes plus compliqués. Il serait trop long d'analyser les nombreux travaux présentés successivement par lui à l'Académie cette année seule; qu'il nous suffise de les rappeler succinctement; ainsi :

1° Il explique de la manière la plus satisfaisante le changement que subissent les pyrites dans leur contact avec l'air: 2° la décomposition du vitriol de mercure devient pour lui une nouvelle confirmation de l'opinion qu'il s'était faite sur la nature de la chaux de mercure et de l'acide vitriolique, puisqu'il en obtient de l'acide sulfureux et de l'air vital, le mercure reprenant dans le même temps son état métallique; 3° continuant à accumuler les preuves de l'importance de l'air vital, comme agent de combustion, et de la composition de l'air atmosphérique, il fait cette expérience simple qu'il ignorait, ainsi que Priestley, avoir été faite cent ans auparavant par Mayow, de la combustion d'une bougie en vase clos, démontre qu'une partie seulement de l'air est absorbée, et que si on sépare par un alcali l'air gazeux formé, le dégagement de celui-ci par un acide rend à l'air de la cloche la presque totalité primitive de son volume; 4° par une expérience ingénieuse, il prouve que ce n'est point en changeant l'air atmosphérique en air réduit (azote, air phlogistiqué) que se fait la combustion des corps, mais bien en absorbant ce que cet air contient d'air vital. (Cette expérience consistait à faire brûler une bougie dans cent parties de ce dernier, et successivement absorbant par l'alcali l'air gazeux produit, recommençant la combustion, puis l'absorption, puis enfin absorbant par le phosphore le léger résidu dont le volume ne permettait plus de continuer la combustion de la bougie.)

5° Après avoir levé tous les doutes qui pouvaient rester encore sur la nature composée de l'atmosphère, il s'attache surtout à faire ressortir la différence qui existe entre la partie

irrespirable de l'air et le gaz des effervescences ou produit de la combustion. C'est un développement qu'il ajoute à la découverte de l'azote ; il compare ces deux gaz sous le point de vue de la combustion et de la respiration ; il fait voir qu'impropres tous deux à entretenir l'une et l'autre, ils sont facilement séparés par l'eau de chaux que l'un précipite et que l'autre n'altère point ; en sorte que lorsque le charbon brûlé dans l'air en a changé l'air vital en air fixe, on peut, en absorbant celui-ci par un alcali, isoler un résidu gazeux semblable de tout point à celui de la calcination du mercure par intermède. Voici donc, suivant lui, la différence des résultats produits par la calcination et la respiration. La première change l'air atmosphérique en air réduit (azote) ; la seconde fournit, outre cet air, de l'air gazeux (acide carbonique) ; peut-être, dit-il, y a-t-il simplement, dans l'acte de la respiration, transformation de l'air vital en air gazeux, ou bien, en même temps que l'absorption du premier a lieu, se produit-il un dégagement du second ; peut-être les deux phénomènes sont-ils simultanés. La première opinion, du reste, rentre mieux dans cette observation de Priestley, que le sang ne pouvait devenir rouge que par l'absorption de l'air vital (1).

Il est digne de remarque que rien n'échappe à Lavoisier, ni ce qu'il faut décider, ni ce qui doit rester indécis ; il est impossible d'avoir plus de tact, de mieux sentir le fort et le faible d'une explication, le rapport d'un fait à la théorie. Il tranche sur la composition de l'air, des oxides métalliques, des acides sulfurique, phosphorique, carbonique, sur l'individualité de l'azote et de l'oxigène, l'absorption de l'air vital par le sang ; mais il hésite sur les particularités de l'exhalation, et cinquante ans ont jugé comme lui.

Mais voici un autre point que le temps n'a pas également sanctionné, du moins en partie, et c'était peut-être le chef-d'œuvre de son génie ; car là étaient les premières idées vraies

(1) Mayow avait aussi fait cette observation.

qui jusqu'alors eussent été émises sur le mode de combinaison de la matière du feu : on voit que je veux parler de la théorie de la combustion ; théorie admirable, on peut le dire, et parfaite pour cette époque; car les recherches délicates sur la chaleur spécifique, la découverte du chlore comme corps simple, et les phénomènes électro-chimiques, manquaient encore. Et en effet ces découvertes ultérieures et nées en partie des travaux de Lavoisier, ont prouvé, il est vrai, non-seulement que dans la combinaison d'une substance gazeuse avec un solide ou un liquide, toute la chaleur ne vient pas du gaz, puisque la chaleur spécifique de l'acide carbonique, par exemple, est plus grande malgré le calorique dégagé dans l'acte de sa formation, que celle de l'oxigène même; mais encore qu'il est une autre cause de la chaleur dégagée dans la combinaison des corps, que l'affinité chimique, l'énergie de la combinaison ou la condensation des élémens, puisque la découverte de Volta, développée surtout par Davy et Berzélius, OErsted, Ampère, Becquerel, a prouvé que l'électricité, qui suffit pour développer dans les corps chaleur et lumière, est inséparable des phénomènes chimiques; et enfin que l'oxigène n'était pas indispensable à la combustion, puisque le chlore possède plus que lui, peut-être, l'énergie comburante : il n'en restera pas moins cependant à Lavoisier comme un surcroît de gloire, celle d'avoir le premier (1) complété l'hypothèse à laquelle les faits répondent si bien des deux états de la matière du feu dans les corps; de nous l'avoir montrée, tantôt libre, cause alors de la chaleur et de la température, tantôt combinée, cause alors de la dilatation; d'avoir par cette ingénieuse théorie expliqué d'une manière si satisfaisante les phénomènes de la vaporisation des liquides et de la liqué-

(1) Dans ce travail rentre l'observation qu'il fit le premier que l'éther à 32 à 33° + se réduit en un fluide aériforme; observation qui lui suggéra des réflexions judicieuses sur les trois états des corps et l'influence de la température de notre planète sur l'état de ceux qui la constituent.

faction des solides (1); et ce qui ajoute encore au mérite de cet homme illustre, c'est de le voir communiquer à l'Académie ces idées si vraies que le temps n'a point changées, en les donnant comme de simples hypothèses qu'il soumettait au jugement des savans.

Comme Mayow, il étendait aussi sa théorie de la combustion à la chaleur dégagée dans la respiration; mais à cette époque c'était assez de constater les faits. Une appréciation plus exacte des circonstances demandait plus de loisir. L'analyse plus sévère et la perfection plus parfaite des appareils sont d'un temps plus reculé; aussi n'est-ce point encore à ce moment que dans la chaleur dégagée par la respiration, la part fut faite à la combustion et à l'action vitale.

Voilà en abrégé un exposé des travaux que l'année 1777 vit sortir de cette tête féconde; travaux qui suffiraient pour illustrer plusieurs vies de chimistes.

Mais pour lui, sa tâche n'était point remplie; il n'avait encore posé que quelques principes, préparé quelques matériaux; il voulait les accumuler et se fortifier pour ainsi dire avant de commencer une attaque en règle contre la théorie de Stahl. Bien différent de ceux qui détruisent et se soucient peu de reconstruire, il voulait avoir une doctrine toute faite à jeter à la place de celle qu'il renversait. Les chimistes, ses contemporains, et même ses compatriotes, voyaient avec une certaine inquiétude cet esprit novateur qui menaçait de leur faire recommencer leur éducation chimique. Nous verrons, en traitant de la lutte des partisans de Stahl contre les antiphlogisticiens, la défense habile et non moins belle que l'attaque qu'ils soutinrent si long-temps, les hypothèses multipliées tantôt ingénieuses, tantôt absurdes qu'ils imaginèrent, en

(1) Ce fut Blacke qui, en 1756, découvrit ce fait important que les corps absorbent pendant leur liquéfaction et leur vaporisation une quantité de chaleur qui n'augmente point leur température et qui se dégage lorsqu'ils se liquéfient et se solidifient. Les capacités des corps pour le calorique, a dit Crawfort, sont à peu près permanentes tant que leur état ne change point.

cherchant à les appuyer de nouveaux faits qui contribuèrent, autant peut-être que ceux de leurs adversaires, au triomphe de la vérité. Priestley, surtout, déploya dans cette lutte un talent et une sagacité qui font regretter qu'il ne les ait point consacrés à la défense d'une meilleure cause.

Le premier point que Lavoisier avait rendu douteux, c'était celui de la nature des bases métalliques; de là à la nature des acides, il n'y avait qu'un pas; l'analogie était évidente. Les Stahliens même l'avaient senti. Une fois la composition des premières établies, celle des seconds s'ensuivait. Ces corps, jusqu'alors regardés, sinon comme des élémens, au moins comme des principes très-simples au-delà desquels l'analyse ne remonte point, devenaient donc susceptibles d'être réduits à des principes plus simples. Mais le réformateur, qui n'avait jamais rencontré que l'oxigène à la place du phlogistique, dut donner à ce corps nouveau une importance proportionnelle au rôle qu'il lui voyait jouer; et, faute de quelques exceptions dont l'observation fut l'ouvrage du temps et de laborieuses recherches, lui donna sur les phénomènes thermochimiques une généralité d'influence qu'il n'avait point. Il admit, comme on sait, que sans l'air vital, il n'y a point de combustion; que c'est l'air vital qui, combiné avec le soufre, forme l'acide vitriolique; avec une autre substance (le radical du gaz nitreux était encore inconnu), l'acide nitreux; avec le phosphore, l'acide phosphorique; avec le sucre, l'acide du sucre; puis, préludant à l'analyse organique que Thénard et Gay-Lussac, guidés par ses expériences, conduisirent quelques années plus tard bien près de sa perfection, il vit que l'acide du sucre, poussé à la distillation, se réduit en *air gazeux* et en *air inflammable;* ce qui était à la fois vrai et faux. Car l'un des produits de l'acide oxalique est véritablement un air inflammable, mais ce n'est point celui qu'entendait Lavoisier, et que Cavendish avait étudié pour la première fois, l'hydrogène en un mot. On sait que ce ne fut qu'en l'an 9 que les observations mêmes des chefs de la doctrine de Stahl, Priestley et Woodhouse, provoquèrent de la part de MM. Clément et Desormes, en France, et Kruiskanck, en Angleterre, des re-

cherches qui amenèrent simultanément dans les deux pays la découverte de l'oxide de carbone. Ainsi l'erreur porta sur une des circonstances de la décomposition. Mais le fait même de la réduction des matières végétales en substances gazeuses fut constaté, et devint le point de départ d'une nouvelle branche de la chimie, l'analyse organique. Lavoisier se hâta d'en confirmer la découverte par une série d'analyses analogues qui, tout imparfaites qu'elles sont, n'en renferment pas moins tous les élémens de succès, tous les germes de fruits que le temps et l'expérience mûrirent plus tard.

Si la formation des chaux métalliques au contact de l'air recevait de toutes ces belles découvertes le plus grand jour, il restait quelque chose d'inexplicable encore dans la formation de ces mêmes chaux par la dissolution des métaux dans les acides; car, le plus souvent, il est vrai, l'acide (*nitrique, par exemple*) décomposé laissait bien entrevoir la cause de la présence de l'air vital dans la chaux formée, et Lavoisier fut conduit aussi à affirmer la nature de l'acide phosphorique par l'acidification (1779) du phosphore, qu'il opéra le premier au moyen de l'acide nitrique; mais il n'en était pas de même de certains cas où cette décomposition n'avait point lieu. Ainsi l'acide sulfurique dissolvait le fer, et il se dégageait du gaz inflammable.

Macquer, en 1776, avait déjà observé que le gaz inflammable, en brûlant, paraissait déposer de l'eau. Priestley avait aussi fait la même remarque sur un mélange détonnant d'air vital et d'air inflammable. Mais aucun des deux n'avait déduit de ce fait la conséquence de la composition de l'eau. Cavendish seul osa la déduire en 1781; et la même année, Monge et Lavoisier étaient, chacun de leur côté, parvenus à ce résultat, savoir : que la quantité d'eau formée correspondait sensiblement en poids aux gaz employés. Voici donc un fait nouveau fécond en conséquences, et qui, s'il n'appartient pas dans l'origine à Lavoisier, lui appartient au moins par le degré de certitude qu'il sut lui donner par des expériences synthétiques et analytiques précises, mais surtout par les lumineuses applications qu'il en fit aux phénomènes des dissolutions métalliques. C'est à cette époque que furent faites par

lui ces expériences de la décomposition de l'eau par le fer à une température élevée, et que le gaz inflammable produit fut assimilé à celui que les métaux dégagent de l'eau acidulée. Priestley, de son côté, faisait l'opération inverse, et *rephlogistiquant* les chaux métalliques au moyen de l'air inflammable, il avait reproduit de l'eau. Les métaux avaient perdu de leur poids, l'air inflammable avait disparu. C'est alors aussi que, conjointement avec Meusnier, le chimiste français fit l'application aux aérostats de la décomposition de l'eau par le fer rouge; qu'il prouva que le zinc seul, parmi les métaux, possédait la même propriété (*et l'étain?*); qu'au moyen d'un appareil propre à recueillir les vapeurs, il obtint de la combustion de l'esprit de vin une quantité d'eau supérieure en poids à celle du liquide spiritueux employé; qu'il remarqua la formation de l'eau dans la combustion du charbon ordinaire, et qu'en tenant compte de cette formation, il évalua d'une manière assez exacte la composition de l'acide *crayeux* (1).

Jusqu'alors il n'avait fait que constater des faits. Il avait établi d'une manière générale la nature des chaux métalliques, des acides, de l'air, de l'eau. Mais il sentit que ce n'était point encore là la chimie. A la vérité, des pesées exactes l'avaient guidé dans ses recherches; elles seules lui avaient donné la hardiesse de renverser une doctrine respectée. Mais il ne les avait faites que pour asseoir les bases de la sienne. Il sentit qu'il lui appartenait de continuer, dans les spécialités, cette méthode avec laquelle il avait si heureusement attaqué les généralités de la science; que le principe des données primitives et des résultats comparables était le seul guide que les chimistes dussent suivre; qu'enfin, la science chimique ne se composait pas seulement d'élémens, mais aussi de proportions. De là ses nombreux Mémoires sur les phénomènes de la dissolution des métaux dans l'eau acide; sur les quantités de principe oxygine (2) combinées dans les préci-

---

(1) Il y admit 29 de carbone et 71 d'air vital; on sait qu'il ne contient du premier que 27,4 environ.

(2) Ce ne fut qu'en 1786 que la nouvelle nomenclature fut formée.

pités métalliques; sur la combustion du fer dans ce principe (1782). Il relate dans l'un de ces Mémoires la décomposition de l'eau par le métal sous l'influence d'un acide; l'absorption de l'oxigène, le dégagement de l'hydrogène; la différence qui existe sous le point de vue de la dissolution entre l'acide nitreux et les autres acides; la décomposition du premier, d'où résulte une suroxidation du fer. Il va même jusqu'à remarquer que le fer, dissous dans l'acide nitreux, est précipité par de nouveau fer à l'état d'ocre; ce qui indique, dit-il, que le fer se combine à différentes quantités de principe oxygine, suivant le degré de chaleur. Dans le Mémoire suivant, il va plus loin encore. Après avoir traduit de la manière la plus heureuse en langue antiphlogistique ce principe que Bergmann avait posé, savoir, que, dans les dissolutions métalliques, les quantités de phlogistique combinées aux métaux, sont entre elles comme les poids des métaux qui se précipitent mutuellement; après avoir fait sentir que le phlogistique n'est là autre chose que le principe oxygine, il adopte cette méthode pour évaluer les quantités de ce principe qui se combinent aux métaux. On ne doit pas s'attendre, ajoute-t-il, à une coïncidence parfaite, parce que certains métaux en prennent des quantités variables (1). Mais dans le plus grand nombre des cas, cette loi devra se trouver vraie. Il distingue quelques cas particuliers où l'on pourra évaluer la quantité du principe de la combustion par un procédé moins direct, mais non moins sûr. Ainsi, la dissolution du fer dans l'acide vitriolique étendu d'eau, donne, par la quantité d'air inflammable dégagé, et la connaissance de la composition de l'eau, la quantité de principe oxygine absorbée. Enfin, il couronne cet intéressant travail par une table d'affinités, dans laquelle une substance sépare du principe oxygine toutes celles qui sont au-dessous. Qui ne voit dans ces travaux le germe de la théorie des proportions et du système électro-chimique lui-même?

1785. Les chimistes ses compatriotes sont enfin convaincus;

---

(1) La dissolution du fer dans l'acide nitreux l'avait sans doute conduit à cette assertion.

Berthollet surtout, le savant, le profond Berthollet, que l'histoire de la chimie doit placer presque au même rang que Lavoisier, a cédé à tant de preuves si convaincantes et si opiniâtrément répétées. Lui, jusqu'alors l'un des plus ardens antagonistes de la nouvelle doctrine, en devient l'un des plus habiles, peut-être même le plus habile défenseur. Comme c'est lui surtout qui soutint le plus fortement l'attaque contre les phlogisticiens, j'ai cru devoir amener jusqu'à lui la révolution chimique, telle que Lavoisier l'a faite, mais débarrassée des controverses et des objections qui entravaient la marche du grand physicien. Cette méthode nous offrira l'avantage de réunir dans un seul chapitre toutes les expériences qui ont été tentées pour et contre l'une et l'autre opinion, et qui, mêlées parmi les travaux de Lavoisier, n'auraient point manqué d'en rendre la marche et l'ensemble plus difficiles à saisir. Nous le retrouverons d'ailleurs lui-même au milieu de l'école qu'il a formée, et qui se compose de l'élite des chimistes de l'Europe, continuant encore, mais dès-lors en s'appuyant sur eux, son grand ouvrage, et enrichissant la science, l'agriculture, l'industrie, la patrie, du fruit de ses travaux et de son infatigable activité.

Mais avant de passer à cette partie de notre histoire, que j'ai classée d'ailleurs parmi les causes de progrès plutôt que parmi celles de révolution, il convient de reprendre la science au point où nous l'avons laissée, c'est-à-dire au point de départ de la théorie nouvelle. Nous jetterons un coup d'œil rapide sur les divers travaux des chimistes contemporains de Lavoisier; et les amenant au point où la réforme est accomplie, nous continuerons cet essai par le récit des découvertes et des travaux qu'elle a fait naître; ce qui constituera pour nous l'époque et l'histoire des progrès.

II. TRAVAUX DES CHIMISTES,

Et principalement des chimistes français, depuis le point de départ jusqu'à l'accomplissement de la révolution chimique.

Nous avons vu que la découverte de l'oxigène et la révolution qui en fut la suite, ont pris naissance dans l'observation de Jean Rey, Mayow, Boyle, Hales, Blacke, Tillet, Bayen, relative à l'augmentation de poids des métaux, mais surtout dans la création de la chimie pneumatique par Mayow, Boyle, Hales et Blacke; que c'est sans contredit cette création qui a mis les chimistes, et principalement Lavoisier, à même de tenir compte de l'influence de l'air et des substances gazeuses dans les phénomènes chimiques. Nous allons dès à présent sentir l'influence de cette découverte sur la chimie du phlogistique elle-même, et nous serons étonnés des progrès qu'elle lui fait faire; en sorte que nous serons embárrassés de décider si la science doit plus de découvertes et de faits nouveaux à cette cause qu'à la révolution chimique même. Toujours est-il certain que, et cette révolution et ces progrès ne pouvaient naître que de la découverte de la chimie pneumatique.

1772. Si nous remontons à 1772, nous voyons Lavoisier, encore partisan de Stahl, et ignorant ce qu'il devait être un jour, publier, la même année que son premier Mémoire sur la combustion du diamant, et surtout que celui sur la formation de l'acide crayeux dans les réductions métalliques, un autre Mémoire sur l'usage de l'esprit de vin dans les analyses des eaux minérales, dans lequel il rejette l'existence d'un troisième acide minéral, l'acide phosphorique, annoncé par Margraff d'après des expériences positives et multipliées, comme distinct des acides vitrioliques, et surtout marin, avec lequel Stahl l'avait confondu. Lavoisier jure encore par le maître au moment même où il fait le premier pas pour se séparer de lui. Il admet encore l'acide unique, principe des autres, les deux acides minéraux, l'acide animal (nitreux), et le végétal. Cependant, on trouve déjà dans ce Mémoire, qui, du reste, n'est qu'un développement du travail de Mac-

quer sur le même sujet, l'esprit de méthode et l'exactitude qui le distinguèrent si fort par la suite. Il constate quelques solubilités nouvelles dans l'esprit de vin, mais surtout a l'heureuse idée d'étudier ces solubilités par des degrés variables de ce liquide. Sa méthode fut bonne, car elle le mit à même de présenter une analyse de l'eau de la mer, qui diffère très-peu de celle qu'ont faite, trente-cinq ans plus tard, MM. Bouillon Lagrange et Vogel. On peut en juger par la comparaison.

Lavoisier:	MM. Bouillon-Lagrange et Vogel :
terre calcaire.	carbonate de chaux.
sélenite ou sel gypseux.	sulfate de magnésie.
muriate de soude.	muriate de soude.
sulfate de soude.	carbonate de magnésie.
d° de magnésie.	sulfate de chaux.
d° de chaux.	muriate de magnésie.
muriate de magnésie.	acide carbonique.

On ne trouve guère en France de travaux bien remarquables appartenant à l'ancienne école avant 1780, époque à laquelle Berthollet vient avec des découvertes récentes représenter cette école contre le fondateur de la nouvelle. Il semblait que pendant la marche de Lavoisier toute l'attention des chimistes fût absorbée par lui, et qu'en lui se fût concentré tout le génie de la science. Cette époque est pour eux comme une époque d'incertitude et d'hésitation qui paralyse leur zèle et leurs efforts, par la crainte que tout cela ne soit compté pour rien avec un pareil novateur. Et cependant Darcet, Rouelle, Baumé fleurissaient encore. Macquer lui-même, l'habile et infatigable Macquer, s'est arrêté. Il ne paraît plus que de loin en loin quelque fait peu important, soit une modification à quelque procédé connu, comme celle que Cadet apporta à la distillation de l'éther sulfurique, en 1774, et qui fut reproduite depuis par M. Boullay, l'addition plusieurs fois répétée de l'alcohol sur l'acide pendant la distillation; soit encore quelque phénomène nouveau qui pouvait prendre rang parmi les matériaux destinés à former la chimie nouvelle, mais que l'ancienne chimie était incapable de comprendre. Telle fut la remarque que fit M. de Lassone en 1775, de la dissolution du zinc avec effervescence

et des fleurs de zinc sans effervescence dans l'ammoniaque, remarque qu'il accompagne d'une réflexion qui paraît bien lui avoir été suggérée par les grandes découvertes que faisait alors Lavoisier, et qui peut faire comprendre l'influence salutaire qu'elles exerçaient déjà sur les esprits occupés de sciences. « Il se contente, dit-il, d'exposer les faits sans risquer « des explications qui ne sont que trop souvent démenties « par des faits nouveaux. » C'est probablement par la même influence qu'il est guidé en 1776 dans ses recherches sur les gaz, recherches longues, laborieuses, faisant connaître quelques faits nouveaux, mais où tout est confondu et méconnu, nature des données primitives et résultats. Ainsi l'air tiré de la chaux du zinc par le charbon est analogue à l'air pur, et cela, parce qu'il ne détonne point comme l'air inflammable commun, quoiqu'il soit lui-même inflammable. On verra plus tard que ce fut ce même gaz que Priestley prit pour de l'hydrogène, et qu'il opposa comme argument aux antiphlogisticiens. Il en est de même de l'air fourni par la distillation du bleu de Prusse. Il reconnaît cependant comme identiques et comme du gaz aérien très-inflammable, les gaz extraits par le moyen du zinc ou du fer et de l'alcali volatil à froid, puis du zinc et de l'alcali fixe à chaud; enfin du zinc et de la crème de tartre ou du vinaigre. Il touche donc, extrait, examine l'hydrogène et l'oxide de carbone, et ne tire de cet examen d'autre conclusion que celle-ci, savoir : que désormais la présence des gaz dans l'atmosphère doit servir à l'explication des phénomènes météorologiques.

La France chimique donc, qui brillait alors du plus vif éclat, ne brillait cependant que par Lavoisier (1). Il n'en était pas de même de certaines contrées de l'Europe, la Suède surtout. Là, deux hommes d'un génie presque égal, mais différent, attiraient aussi l'attention des savans. L'un, d'une

(1) Proust alors, disait Macquer, était un jeune chimiste de la plus haute espérance. Guyton-Morveau, magistrat, suivait les cours; Berthollet préludait à ses savans travaux. Fourcroy, Vauquelin, Pelletier, Seguin, mûrissaient en silence.

grande étendue de vues, d'une profonde perspicacité, semblait avoir saisi du premier coup d'œil tous les phénomènes chimiques, et deviné les forces et la mesure auxquelles ils sont soumis dans les parties les plus déliées de la matière. Mais trop haut placé pour apercevoir les détails, trop préoccupé de ces idées générales pour apporter une attention suffisante à l'étude des spécialités, il négligeait cette qualité indispensable au chimiste, l'exactitude, et entachait trop souvent ses ouvrages d'erreurs qui en ternissaient l'éclat: c'était Bergmann, élève de Linné.

L'autre, né chimiste comme on naît poète, et d'abord son maître à lui-même, avec moins d'élévation peut-être dans l'esprit, possédait au degré le plus éminent toutes les qualités qui font l'homme supérieur, surtout dans une science plus positive que métaphysique: opiniâtreté de recherches, sagacité rare, jugement exquis; il avait plus que Bergmann, peut-être, l'intelligence vraiment chimique; il comprenait que les lois n'étant que l'expression des faits, il devait se hâter d'établir les uns avant de songer à énoncer les autres. C'était Schëele, élève de Bergmann, et, en peu de temps, l'émule, quelquefois même le maître de son maître. Aussi, avec ces dons si rares, sut-il se faire une gloire plus durable que celle de Bergmann, et mérita-t-il d'être à jamais proposé pour modèle aux chimistes. Tels étaient les deux hommes qui illustraient alors la Suède, et dont le génie luttait contre les entraves de l'ancienne doctrine. Si, comme le réformateur français, ils ne parvinrent point à la renverser, au moins lui portèrent-ils de rudes atteintes dans quelques-unes de ses parties principales. Ce sont eux, surtout, qui firent voir les premiers que les acides, considérés par Stahl comme des modifications d'un même corps, étaient bien chacun en particulier des corps de nature et de propriétés distinctes. Margraff, de Berlin, avait déjà, à la vérité, en 1753, pressenti cette idée, lors de la découverte de l'acide phosphorique. Mais elle fut mise hors de doute par les deux chimistes suédois, et surtout par Schëele, qui, à lui seul, enrichit la science de quinze acides nouveaux, et mit les savans

sur la voie de la découverte de tous les autres. Ainsi, avant lui, l'acide vitriolique et ses modifications, le marin, le phosphorique et le nitreux, puis l'acide végétal : après lui, des acides nouveaux dans les trois règnes, le fluorique (1771), le marin déphlogistique (1774), l'hydrosulfurique, arsenique (1775), molybdique (1778), tungstique (1781), dans le règne minéral; le muciquę (1780), tartrique, citrique, benzoïque (1783), malique (1785), gallique (1786), dans le règne végétal; le lithique (urique, 1776), prussique, lactique (1780), dans le règne animal, puis la nature du bleu de Prusse, mise pour la première fois hors de doute, l'acide phosphorique trouvé dans les os (découverte qu'il fit conjointement avec Gahn) uni à la chaux, et faisant avec cette terre la base de la charpente osseuse des animaux; une foule de réactions indiquées, de procédés d'extraction décrits, d'application faites aux arts et à l'industrie, notamment celle de l'acide marin déphlogistique (chlore) au blanchîment, si heureusement développée dans la suite par l'illustre Berthollet; voilà ce qu'était Schëele, voici ce qu'était Bergmann. Pendant que Schëele faisait ses belles découvertes, Bergmann, par ses vues profondes, le devançait; il ne découvrait point l'acide molybdique; mais il indiquait à Hielm (1782) le métal qu'il contenait; il devinait le tungstène dans l'acide tungstique de Schëele, et laissait aux frères d'Elhuyart le soin de l'extraire; il indiquait un métal nouveau (1775), dans le kupfernickel, regardé jusqu'alors comme un alliage de cuivre et de fer; il démontrait, contrairement à Schëele, que l'acide urique (lithique) n'est point la seule matière des calculs. L'alun, objet de tant de recherches analytiques, dont la nature avait si long-temps échappé aux chimistes, reçoit d'un de ses regards un jour nouveau, qui mit Vauquelin sur la voie de sa décomposition. Bergmann y avait indiqué la potasse à l'état de sel triple. Un grand nombre d'analyses non achevées ou achevées par ses élèves (1), des points importans de pratique ébauchés, mais

---

(1) C'est ainsi, dit Vauquelin, que Bergmann, dont l'esprit actif ne

partout des vues pleines de justesse, des observations profondes, des lois pressenties ou établies; ce principe, qui fut une des conséquences de la doctrine de Lavoisier, et qui, posé nettement pour la première fois par Richter, fut développé par Gay-Lussac et Berzélius, que les quantités d'oxigène que prennent les métaux en dissolution, sont proportionnelles aux quantités de ces corps qui se précipitent mutuellement, ce principe énoncé par lui dans la langue du phlogistique, enfin des découvertes importantes, celle surtout de l'acide oxalique, mais, avant tout, son système des affinités électives, font, du célèbre professeur d'Upsal, l'un des hommes qui ont porté le plus loin le génie de la chimie. Pour résumer en deux mots le caractère de ces deux hommes, on pourrait dire que Bergmann pensa, mais que Schëele fit plus; que l'un fit des lois, l'autre des découvertes; que Bergmann aurait pu être grand physicien, grand naturaliste, grand philosophe, mais que Schëele était et devait être essentiellement chimiste.

Revenons en France. Berthollet (1780) venait de s'y faire connaître par plusieurs Mémoires qui pouvaient faire présager le genre et la portée de son talent. C'étaient, entre autres, un mémoire sur les savons métalliques, et un autre sur l'acide phosphorique de l'urine. Il avait été conduit au premier travail par une expérience de Costel, qui avait formé une combinaison exacte d'huile et de chaux, en versant dans l'eau de chaux une dissolution de savon. Berthollet féconda cette découverte en l'étendant à toutes les bases susceptibles de neutraliser les acides; il prouva que toutes pouvaient former avec les huiles de véritables savons par la voie de double décomposition. Il remarqua que si la dissolution métallique mise en contact avec la solution de savon était acide, la décomposition n'était pas complète, et qu'une partie de l'huile

---

pouvait s'assujettir aux détails de l'expérience, a commis tant de fautes en confiant ses travaux à de jeunes élèves qui n'avaient point encore l'habitude de distinguer des corps nouveaux de ceux déjà connus. (Vauq., *Analyse du béril*, brumaire an VI.)

venait alors surnager. On retrouve des idées plus précises encore sur les doubles affinités dans son travail sur l'acide phosphorique de l'urine. Mais si le législateur s'y montre déjà, l'habile praticien n'y paraît point encore. Son analyse du phosphate calcaire où il admet 3 d'acide phosphorique pour 1 de chaux, est inconcevable. On sait à la vérité que les phosphates de chaux dérogent en quelque sorte aux lois des proportions définies; mais c'est seulement dans les phosphates basiques. Or, une telle quantité d'acide phosphorique outrepasse même la composition du bi-phosphate (1), qui, comme on sait, est fort soluble dans l'eau, et qui n'est certainement pas celui sur lequel Berthollet a opéré; car il emploie la chaux pour précipiter immédiatement l'acide, et ne parle que d'une espèce de sel phosphorique calcaire. Outre cela, il n'admet la présence de l'ammoniaque dans l'urine que par la putréfaction. La belle analyse de Berzélius a prouvé depuis qu'elle existait aussi dans l'urine fraîche à l'état de phosphate, lactate, hydrochlorate. Enfin, il présente la chaux comme devant donner immédiatement la mesure de l'acide phosphorique de l'urine; mais on sait qu'elle donnerait en même temps celle de l'acide sulfurique, de l'acide urique, de l'acide carbonique. Il est cependant resté de ce mémoire quelque vérité pratique; c'est la préexistence dans l'urine de l'acide phosphorique, jusqu'alors considéré comme produit de la putréfaction.

Ses moindres travaux sont empreints d'un sentiment exquis des différentes forces qui interviennent dans les dissolutions salines; sentiment qui, développé, devient la statique chimique. A l'occasion de la découverte qu'il fait du bi-carbonate de potase, découverte qu'il exprime en disant que l'*air gazeux fait cristalliser le sel alcali du tartre,* il fait cette remarque qui est aussi une découverte, mais plus féconde,

(1) Le phosphate neutre = chaux 356,019
Acide phosphorique 446,155
Le bi-phosphate = chaux. . . 356,019
Acide phosphorique $446,155 \times 2 + 2$ aq.

qu'un sel marin à base terreuse (hydrochlorate de chaux) ne précipite point l'eau saturée d'air gazeux dans laquelle on a fait dissoudre de l'alcali fixe (carbonate de potasse). La décomposition, dit-il, a très-probablement lieu; mais la combinaison formée reste en dissolution dans l'excès d'air gazeux.

Et puis, comme pour faire sentir la différence de ce qui est à l'homme et de ce qui appartient au système, malgré la découverte positive de Blacke sur la cause de la causticité, Berthollet attribue encore celle-ci à la force avec laquelle les chaux métalliques tendent à s'unir avec le phlogistique. Son opinion n'était qu'une modification de celle de Lemery, qui avait substitué au phlogistique la matière du feu; de celle de Baumé qui adoptait pour cause de la causticité le feu presque pur, et de Meyer, qui avait imaginé l'hypothèse du *causticum*, de l'*acidum pingue*. Macquer, qui avait écrit sur ce sujet en 1778, avait pourtant discuté ces diverses opinions avec un talent bien propre à faire adopter l'explication de Blacke et à porter la conviction dans les esprits, surtout de la trempe de celui de Berthollet. Cependant en 1782, lorsqu'il a déjà quelque peu composé avec la théorie nouvelle, il convient qu'on ne peut appliquer à la causticité de la chaux la même explication qu'il a donnée de celle des chaux métalliques, soit que la formation de celles-ci soient dues à une perte de phlogistique ou à une combinaison avec l'air vital.

Ce fut lui qui démontra le premier que certains sels, le sublimé corrosif, par exemple, qu'on regardait comme des combinaisons d'acide marin et d'une chaux métallique, ne contenaient véritablement point cet acide dans son état primitif, mais bien dans cet état particulier où privé de son phlogistique, soit par l'acide nitreux, soit par la distillation sur le manganèse, il acquiert une activité qu'il n'avait pas. Adet, en 1788, arriva à la même conclusion relativement à la liqueur fumante de Libarius.

1781. Si Berthollet eût été converti à la nouvelle doctrine lors de son travail sur la décomposition du nitre par le feu, la France et lui compteraient une importante découverte de plus; mais l'air vital et l'air réduit (oxigène et azote) qu'il

sut bien reconnaître dans la décomposition par intermède, l'acide crayeux et l'air réduit qu'il obtint par l'addition du charbon, enfin l'acide nitreux par celle du soufre et de l'arsenic, ne le conduisirent qu'à cette conclusion, savoir : que l'air nitreux est l'acide du nitre surchargé de phlogistique, que l'air réduit ou phlogistiqué (azote) et l'acide crayeux sont formés de l'air vital combiné avec différentes quantités de phlogistique : exemple remarquable de l'empire des doctrines sur les hommes; de ces résultats exacts, Berthollet tira de fausses conséquences; il en eût sans aucun doute tiré de vraies quatre ans plus tard; mais, dans l'intervalle, Cavendish vint avec les idées nouvelles, et dans les mêmes faits découvrit la vérité.

1782. Il rencontra mieux dans l'analyse de l'acide sulfureux, bien qu'il n'ait point mis hors de doute sa nature. L'ayant combiné à l'alcali fixe végétal (potasse), il distilla le sel formé, et obtint du soufre et du tartre vitriolé. Il en conclut que cet acide n'est point, comme on l'a cru, une combinaison d'acide vitriolique avec le phlogistique, mais bien avec le soufre; ou encore, concession qu'il faisait à la force toujours croissante des idées nouvelles, un composé dans lequel l'air vital est en moindre quantité que dans l'acide vitriolique. Nous avons vu, d'ailleurs, en 1777, Lavoisier établir la composition de ce dernier.

De cet examen à celui de l'acide vitriolique, il n'y avait qu'un pas. Lavoisier avait déterminé sa nature. Berthollet voulut évaluer ses proportions : des mélanges distillés de nitre et de soufre, de soufre et d'acide nitreux (nitrique), lui fournirent des résultats bien erroués, puisqu'il trouva qu'une partie de soufre absorbait, pour passer à l'état d'acide vitriolique, environ la moitié de son poids d'air vital. L'acide phosphorique dans lequel il admit un peu plus de 3 d'air vital, l'acide arsenique qui n'en contenait que $\frac{1}{9}$ (on ignorait la composition de l'arsenic blanc), sont autant d'assertions qui font de ces analyses comme des travaux non avenus, et qui sont plus encore la faute de l'époque que de l'homme. Lavoisier lui-même avait commis des erreurs semblables.

Mais ce qui est bien à lui, c'est cette observation qu'il fit le premier de la décomposition spontanée des acides végétaux et de leurs sels; ainsi le tartre (tartre de potasse), le tartre acéteux (acétite de potasse). Ce sont ces beaux Mémoires sur l'acide acétique, sur l'acide marin déphlogistiqué, l'eau régale, l'alcali volatil, l'acide prussique, l'azote, sur les propriétés acides des oxides métalliques, sur le blanchîment, les matières colorantes, l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré, le natron. Ce sont ces applications nombreuses qu'il a faites de la chimie aux arts et à l'industrie. Mais surtout, c'est cet immortel ouvrage, où le premier il expliqua d'une manière complète les lois de l'affinité, et fit voir que cette force n'avait point, comme l'avait cru Bergmann, une intensité absolue.

Ce serait une éclatante justice à rendre à Berthollet que de le peindre antiphlogisticien, comme nous l'avons montré partisan de Stahl. On verrait ce qu'un homme tel que lui était capable de faire avec des principes vrais. C'est alors surtout qu'on admirerait sa profondeur, ce je ne sais quoi d'ingénieux et de pressant, qui faisait le caractère de ses travaux, enfin jusqu'à ses erreurs mêmes, sublimes presque comme celles de Stahl; témoin sa théorie de l'acide muriatique oxigéné.

DEUXIÈME PARTIE.

ESSAIS THÉORIQUES.

De la nomenclature et de l'inutilité de deux unités de comparaison pour la détermination des poids atomiques et la pesanteur spécifique des gaz.

A mesure que les sciences font des progrès, il importe que la perfection qu'elles acquièrent se réfléchisse dans le langage, les méthodes et les théories qui servent à exprimer, classer et raisonner les faits. Mettre en harmonie toutes ces parties essentielles, c'est là le but auquel doit aspirer quiconque s'occupe d'une science. Car c'est travailler à son avancement que de chercher à la rendre plus facile, et c'est la rendre plus facile que d'en simplifier l'expression. Ainsi, ramener à des termes plus simples et plus précis, les noms, les formules, les moyens de calcul, corriger la nomenclature à mesure que la science se corrige, faire disparaître du dictionnaire scientifique les mots qui n'expriment plus qu'une idée détruite, une erreur reconnue, voilà une tâche qui n'est pas indigne des hommes qui font autorité dans le monde savant, et de laquelle pourtant il faut convenir qu'ils s'occupent trop peu. Ce sont eux seuls cependant qui pourraient la remplir d'une manière efficace; car il ne faut pas moins que le contre-poids d'un grand nom pour balancer l'espèce de ridicule et d'antipathie qui s'attache à un terme nouveau, que l'on propose en remplacement d'un terme ancien. Sans doute à mesure que des découvertes sont faites et des corps nouveaux observés, les noms qu'on leur applique sont discutés avec toute la sévérité des principes qui ont été posés comme base d'une nomenclature; témoin les noms donnés au chrôme par M. Vauquelin, à l'iode par M. Gay-Lussac;

témoin l'observation faite par MM. Gay-Lussac et Thénard, au sujet des cyanures de chlore de M. Sérullas, qu'ils ont démontrés devoir être appelés chlorures de cyanogène. Mais de ce que cette sévérité s'exerce sur les créations modernes, est-ce une raison pour respecter les erreurs de langage plus anciennes? De ce que la nomenclature est bien près de sa perfection, est-ce une raison pour ne point la conduire à la perfection même? Je ne le pense pas. Il me semble au contraire que moins il reste à faire, plus on a tort de ne point achever. Peut-on craindre, par de telles réformes, de jeter de la confusion dans la science? on pourrait répondre à cette objection par ces mots, que Bergmann écrivait dans les derniers temps de sa vie à Guyton-Morveau : « Ne ménagez, disait-« il, aucune expression impropre. Ceux qui savent déjà, « comprendront toujours bien ; ceux qui ne savent pas en-« core, comprendront plus vite. »

Je voudrais donc qu'on fît une application rigoureuse de la nomenclature à la dénomination de tous les corps chimiques, de quelque époque que datât leur découverte; qu'on réformât, par exemple, les termes oxigène, hydrogène sur l'impropriété desquels tout le monde est d'accord et que personne n'ose attaquer franchement, probablement à cause de l'usage. Il n'est pas nécessaire de rappeler ici les raisons que tout le monde connaît et qui sont relatées dans la plupart des traités. L'oxigène n'est pas le seul corps qui *engendre* des acides; il n'engendre pas que des acides, mais aussi des bases et des corps neutres, et d'ailleurs les propriétés acides et basiques ont été reconnues propres à un trop grand nombre de corps, pour qu'elles puissent servir de fondement à la dénomination d'aucun d'eux. L'hydrogène n'est aussi qu'un des élémens de l'eau et se prête fort peu à la formation des noms de ses composés; ceux des hydracides entre autres semblent exprimer des composés d'eau et d'oxacides. Des noms courts et insignifians, dit M. Thénard, ou ne rappelant du moins qu'une propriété secondaire, tels sont ceux qui conviennent aux corps simples, ainsi bore, chrôme, iode, soufre, etc.; c'est parce que l'expérience n'avait pas chez les auteurs de la nomencla-

ture établi ce fait d'une manière assez positive, que l'impropriété des termes oxigène et hydrogène est née des progrès de la science.

Plusieurs noms, du temps même de Guyton-Morveau, ont été proposés pour l'oxigène. M. Chabaneau, chimiste espagnol, proposait le terme pyrogène ; MM. d'Areju et del Rio, celui d'arxicayo. Guyton-Morveau trouvait ces expressions fautives, en ce qu'elles supposaient à la base de l'air la propriété exclusive de laisser aller du calorique.

Brugnatelli voulait, à l'état de gaz, l'appeler thermoxigène. Guyton-Morveau observait que la quantité de calorique existant dans l'oxigène gazeux ou condensé n'est jamais que relative.

Dickson voulait du moins qu'il fût nommé oxigone, puisqu'il est, disait-il, un principe actif ; par la même raison l'hydrogène devait s'appeler hydrique.

Tous ces noms présentaient autant ou plus d'inconvéniens que ceux qui ont prévalu.

Le terme (1) zôëne (de ζωοω vivifier, animer) que je propose pour l'oxigène, aurait peut-être quelques avantages : 1° il est court et peut se prêter facilement à la formation d'autres noms ; 2° il n'est pas probable qu'on trouve jamais un autre gaz propre ainsi que lui à entretenir la vie, et quand on le trouverait, il n'en serait certainement pas, comme l'oxigène, l'aliment habituel ; 3° en adoptant pour l'oxigène le mot zôëne, le terme azote que l'on a critiqué à juste titre, parce que le corps qu'il représente n'est point délétère, parce qu'il n'est point le seul impropre à la vie et pour lequel on a, par ces raisons, réclamé les noms scepton (putride), nitrogène, etc., le terme azote rentrera dans sa véritable acception. Ainsi, l'air sera composé de deux principes : 1° le zôëne, qui fait vivre ; 2° l'azote, qui est impropre à la vie. Il importe d'ailleurs et il importera bien davantage par la suite qu'on puisse faire entrer ce principe comme élément

(1) Ou zôone.

dans la formation des noms de ses composés ; car les découvertes dues à l'électro-chimie lui font perdre chaque jour une grande partie de son importance. La terminaison *ique*, pour les acides, pourrait donc à l'avenir n'exprimer qu'une propriété. La composition serait représentée par le nom lui-même, exemple : les acides *sulfozoïque*, *phosphozoïque*. La perfection en matière de nomenclature serait le point où un nom représenterait tout à la fois à l'esprit la nature, la composition élémentaire et les proportions. Jusqu'à présent on n'a fait qu'écrire de semblables formules ; mais on ne les a point encore énoncées. Il ne serait peut-être pas impossible d'y arriver pour un assez grand nombre de corps ; par exemple, les noms : acide hypo-sulfureux, sulfureux, sulfurique, n'expriment aucune proportion, mais simplement des degrés différens d'oxigénation. Les termes sulfo-zoïque, sulfo-bi-zoïque, sulfo-tri-zoïque, indiqueraient qu'une proportion de soufre est unie à un, deux, trois atomes de zôëne (oxigène). Les trois oxides de cuivre qui contiennent, savoir :

Le protoxide,	2 atomes de cuivre,	1	d'oxigène,
Le deutoxide,	1	1	*id.*
Le tritoxide,	1	2	*id.*

seraient facilement exprimés par les termes bicupro-zoüre, cupro-zoüre, cupro-bi-zoüre.

Les deux oxides de fer. = Ferro-zoüre, ferro-sesqui-zoüre, etc. On conçoit qu'avec la connaissance des poids d'atomes simples, c'est-à-dire, d'environ 50 nombres, chaque nom d'un sel minéral énoncé présenterait à l'esprit la nature, la composition et les proportions de ce sel.

Je n'insisterai pas davantage sur cette idée que j'ose d'ailleurs à peine hasarder. Car rien ne paraît si singulier au premier abord que les noms nouveaux ; mais il faut songer que ceux dont nous nous servons aujourd'hui ont eu leur tour et qu'ils n'ont pas été adoptés sans contradiction.

La légèreté de l'hydrogène, comparé aux autres corps, me paraît susceptible de fournir un nom convenable. Cette pro-

priété n'est point exclusive et n'a d'ailleurs qu'une importance secondaire.

J'en viens maintenant à un autre point.

Lorsque j'étudiais pour la première fois, il y a quelques années, la théorie atomique, je me souviens d'avoir été fort souvent embarrassé de voir l'hydrogène, par exemple, représenté tantôt par 0,0625, tantôt par 0,0688, ou le chlore par $\frac{44265}{2}$ et 2,4216. J'avais besoin de me rappeler à chaque instant que l'unité de pesanteur spécifique n'était pas la même que l'unité d'atomes; je cherchais alors la cause qui avait fait adopter deux unités plutôt qu'une pour deux séries de nombres qui avaient entre elles tant de rapport; comme je n'en trouvais point de valable, je crus que dans des matières aussi abstraites pour un commençant, cette cause pouvait bien m'échapper, quoiqu'elle fût réelle. J'attendis donc du temps plus de lumières sur cet objet. Ce ne fut qu'en parcourant l'ouvrage du docteur Thomson, sur les proportions définies, que je vis reproduite dans une note cette idée qui m'avait déjà frappé; alors je ne doutai plus que l'usage seul n'eût consacré l'adoption de ces deux unités, et je me promis de discuter ce point, qui me paraît très-important, à la première occasion; c'est ce que je fais ici.

La pesanteur de l'air constatée pour la première fois par Galilée, en 1640, a été mise hors de doute quelques années après par Torricelli; mais ce ne fut qu'après plus d'un siècle que l'on songea à sa densité spécifique. La découverte de la chimie pneumatique, par Blacke, en établissant que les gaz divers que l'on connaissait déjà n'étaient point, comme l'avait pensé Hales, de l'air qui avait retenu quelques particules matérielles, mais bien, chacun en particulier, un fluide *sui generis*, doué de propriétés physiques et chimiques distinctes, dut nécessairement attirer l'attention des chimistes sur ces nouveaux corps. Mais la machine pneumatique n'existait point encore et les appareils étaient, d'ailleurs, trop imparfaits, les connaissances sur l'hygrométrie, sur l'influence de la température et de la pression, trop bornées pour que l'on pût alors résoudre ce problème. Ce ne fut guère

qu'après la fondation de la théorie nouvelle, vers le temps de la découverte de l'oxigène, que l'on commença à s'occuper de cette partie de la physique. L'air se présentait alors comme l'unité de comparaison qui fût le plus à la portée de tout le monde. On ignorait, d'ailleurs, s'il était une combinaison ou un simple mélange, puisqu'on était encore à une distance immense de la théorie des proportions définies, et que l'imperfection des moyens analytiques ne permettait pas d'évaluer rigoureusement sa composition.

La première observation, relative à la pesanteur spécifique de l'air, me paraît avoir été faite par Lavoisier, en 1774, dans son Mémoire sur la calcination des métaux. Il a opéré avec tant d'exactitude, a observé avec tant de soins, et l'augmentation de poids du métal et la diminution correspondante en poids et en volume de l'air employé, qu'il va jusqu'à dire que la pesanteur de la portion d'air absorbée est un peu plus considérable que celle qui ne l'est point; que l'air commun doit donc avoir une pesanteur moyenne entre ces deux airs; mais dans cette observation de Lavoisier, toute remplie de sagacité qu'elle fût, il n'y avait que l'énoncé d'un fait peu certain, une simple présomption sans expériences directes et précises. Il fallait, pour en faire une donnée mathématique, que ces expériences fussent faites et qu'il fût tenu compte de toutes les influences étrangères. Ce n'était donc qu'après les travaux de Leroy, de Montpellier, sur la faculté dissolvante de l'air par rapport à l'eau, la variation du point de saturation par chaque température, la condensation par le refroidissement; ceux de M. Théodore de Saussure, sur la manière dont les mélanges de gaz et de vapeurs exercent leurs pressions, et enfin ceux de M. Gay-Lussac (1802) sur les dilatations par chaque degré du thermomètre, que l'on pouvait espérer d'atteindre sur ce point toute la précision désirable. Mais mon but n'est point de rechercher qui a le premier pris d'une manière exacte la pesanteur de l'air et des gaz; qu'il me suffise d'avoir établi qu'à l'époque où l'on a fait ces expériences, on ne pouvait et on ne devait choisir d'autre unité de comparaison que l'air atmosphérique.

Plus tard, en 1810, parut le beau travail de M. Gay-Lussac, sur les combinaisons des volumes des gaz en rapports simples, et, en 1811, le premier Mémoire de M. Berzélius sur les proportions définies. Dalton avait déjà fait connaître, d'ailleurs, depuis plusieurs années, son hypothèse ingénieuse des atomes. Si donc M. Berzélius, d'une part, en choisissant comme unité atomique, l'oxigène, bien préférable à tous les autres corps par sa généralité d'action, et M. Gay-Lussac, de l'autre, en faisant voir que tous les gaz simples renfermaient, sous le même volume, le même nombre d'atomes, établissaient par cela même le rapport le plus marqué entre la valeur de l'atome et celle du volume gazeux, il semble que dès ce moment on eût dû renoncer à l'unité adoptée pour les pesanteurs spécifiques, à l'air en un mot, corps qui n'était pas même composé, mais mixte, mais de nature probablement variable, n'ayant aucune valeur comme élément de combinaison, et lui substituer l'oxigène, un dans sa nature, facilement comparable à tous les autres corps, puisqu'il se combine à tous, bien propre enfin à établir un rapport entre l'atome solide et l'atome devenu gazeux. On ne le fit point, probablement par plusieurs raisons : 1° l'usage avait consacré l'unité adoptée pour les volumes; 2° il n'y eut point, à cette époque, ni de long-temps après, unanimité sur le choix de l'unité atomique. On sait que les Anglais, et en particulier le docteur Thomson, donnèrent la préférence à l'hydrogène, comme pouvant, en raison de sa densité d'atome, bien inférieure à celle de tous les autres, fournir une unité qui serait contenue un plus grand nombre de fois dans les autres nombres et donnerait par cela même des résultats plus comparables. Le docteur Thomson sut même tirer de cette adoption un parti si avantageux, qu'il parvint à prouver que tous les poids d'atomes, simples ou composés, n'étaient que des multiples par des nombres entiers de celui de l'hydrogène. Peut-être aussi, ne dut-il ce résultat qu'au soin qu'il eut dans les déterminations du poids de ces atomes, en supprimant les dernières décimales, retranchant un peu dans un cas, ajoutant un peu dans l'autre,

de rapprocher ainsi ces nombres des multiples qu'il cherchait; ce qui, d'ailleurs, était facile à exécuter, eu égard à la faiblesse du poids d'atome de l'hydrogène. Quoi qu'il en soit, non-seulement les deux unités furent conservées, mais une troisième, celle dont je viens de parler, fut créée, et ce fut peut-être la seule raison valable qu'on eût pu opposer à la suppression de l'une des deux premières; car si les chimistes français et suédois eussent adopté l'oxigène pour unité de pesanteur spécifique, par la seule raison qu'il était déjà l'unité d'atome, les Anglais auraient par la même raison adopté l'hydrogène, et de là un inconvénient non moins grave. Mais aujourd'hui que l'opinion de M. Berzélius a prévalu, que l'oxigène est reconnu comme préférable, par sa généralité d'action, à tous les corps connus et en particulier à l'hydrogène, parce qu'il donne pour les autres corps des nombres qui se rapprochent plus de l'unité, aujourd'hui, dis-je, que cette unité atomique est généralement adoptée, je ne vois pas quelle raison s'opposerait à ce qu'on lui rapportât aussi les pesanteurs spécifiques des gaz. Je le répète, les découvertes simultanées de MM. Gay-Lussac et Berzélius, ont établi une analogie si frappante entre ces deux sortes de déterminations numériques, qu'il semble on ne peut plus naturel d'opérer cette fusion. Quelles sont donc les objections qu'on pourrait faire à cette proposition? Serait-ce la plus grande facilité d'emploi de l'air que l'on a partout sous la main? Mais ce n'est point de l'air, ce n'est pas même des autres gaz ou vapeurs dont les densités ont été déjà déterminées, qu'il s'agit aujourd'hui de prendre les pesanteurs spécifiques, mais bien peut-être, à de longs intervalles, de quelque gaz nouveau, de quelque vapeur nouvelle. Les avantages que l'on retirerait de l'unité air seraient donc excessivement restreints, et, d'ailleurs, comme le rapport entre l'air et l'oxigène serait déjà parfaitement établi, rien ne serait plus facile que de ramener, pour ces cas excessivement rares, les nombres obtenus à l'unité oxigène en passant par la densité de l'air. En sera-t-il de même, c'est-à-dire, les avantages seront-ils aussi restreints, si on adopte l'oxigène pour unité?

DENSITÉS DES GAZ ET VAPEURS

RAMENÉES A L'*UNITÉ* OXIGÈNE.

Noms des Observateurs.	Noms des Gaz et Vapeurs.	Densité rapportée à l'unité *air*.	Densité ramenée à l'unité *oxigène*.	Poids de l'atome.	Nombre proportionnel.	Différence de l'atome à la densité.	Degré de condensation de l'atome gazeux.	Condensation des élémens gazeux directs.	Condensation des élémens gazeux primitifs.
	Air.	1,0000.	0,9069.	0,0000.	0,0000.	0	0.	1.	0.
Biot et Arago.	— oxigène.	1,1026.	1,0000.	1,0000.	1,0000.	0	1.	1.	»
Gay-Lussac.	Vapeur d'iode.	8,6195.	7,8174.	7,6878.	15,3756.	0,1296.	1.	1.	»
Gay-Lussac.	Ether hydriodique.	5,4749.	4,9654.	9,524.	»	0,2026.	1/2.	2.	5.
Gay-Lussac.	Essence térébenthine.	5,0130.	4,5464.	» »»»	»	0	»	»	»
Gay-Lussac.	Gaz hydriodique.	4,4430.	4,0295.	7,7501.	15,49995.	0,1545.	1/2.	1.	»
John Davy.	*Id.* fluo-silicique.	3,5735.	3,2409.	» »»»»	0	0	»	»	»
John Davy.	*Id.* chloroxicarbonique.	3,3894.	3,0740.	6,19085.	0	0,02125.	1/2.	2.	5/2.
Gay-Lussac.	Vapeur de carbure de soufre.	2,6447.	2,3986.	2,3936.	0	0,005.	1.	2.	»
Gay-Lussac.	*Id.* d'éther sulfurique.	2,5860.	2,3453.	4,67314.	0	0,00887.	1/2.	3.	19/2.
Gay-Lussac et Thenard.	Chlore.	2,4216.	2,1962.	2,21325.	4,4265.	0,01705.	1.	1.	»
John Davy.	Oxide de chlore.	2,3782.	2,1569.	5,4265.	5,4265.	0	5/12.	1/6.	»
John Davy.	Gaz fluoborique.	2,3709.	2,1502.	0,0000.	0,0000.	0	0.	0.	»
Thenard.	Ether hydro-chlorique.	2,2119.	2,0060.	4,0531.	»	0,03455.	1/2.	2.	5.
Gay-Lussac et Thenard.	Gaz sulfureux.	2,1204.	1,9230.	4,0116.	4,0116.	0,0828.	1/2.	3/2.	»
Gay-Lussac.	*Id.* chloro-cyanique.	2,1110.	1,9145.	3,8627.	»	0,01685.	1/2.	1.	2.
Gay-Lussac.	Cyanogène.	1,8011.	1,6335.	1,6495.	3,2990.	0,0160.	1.	3.	»
Gay-Lussac.	Vapeur d'alcool absolu.	1,6133.	1,4631.	2,9022.	0	0,0120.	1/2.	3.	11/2.
Colin.	Protoxide d'azote.	1,5209.	1,3793.	2,7702.	»	0,0058.	1/2.	3/2.	»
Berzélius et Dulong.	Gaz carbonique.	1,5240.	1,3821.	1,3821.	2,7642.	0,0000.	1.	2.	»
Biot et Arago.	*Id.* hydro-chlorique.	1,2474.	1,1313.	2,2756.	4,5508.	0,0065.	1/2.	1.	»
Gay-Lussac et Thenard.	*Id.* hydro-sulfurique.	1,1912.	1,0803.	2,1359.	2,1359.	0,01245.	1/2.	3/2.	»
Bérard.	Deutoxide d'azote.	1,0364.	0,9399.	1,88510.	»	0,00265.	1/2.	1.	»
Théodore de Saussure.	Gaz oléfiant.	0,9780.	0,8868.	0,8887.	1,7774.	0,0019.	1.	4.	»
Berzélius et Dulong.	Azote.	0,9760.	0,8851.	0,8851.	1,77036.	0,0000.	1.	1.	»
Kruieskshanck.	Oxide de carbone.	0,9569.	0,8678.	1,7643.	1,7643.	0,01435.	1/2.	3/2.	»
Gay-Lussac.	Vapeur hydro-cyanique.	0,9476.	0,8594.	1,7183.	3,4366.	0,00025.	1/2.	1.	2.
H. Davy.	Hydrogène phosphoré.	0,8700.	0,7890.	0,9807.	»	0	2/9.	»	»
Gay-Lussac.	Vapeur d'eau.	0,6240.	0,5659.	1,12435.	1,12435.	0,003875.	1/2.	3/2.	»
Biot et Arago.	Gaz ammoniac.	0,5967.	0,5411.	1,07074.	2,14148.	0,00587.	1/2.	2.	»
Thomson.	Hydrogène carboné.	0,5550.	0,5033.	50645.	0	0,00315.	1.	3.	»
Tromsdorff.	*Id.* arseniqué.	0,5290	0,4797.	2,4142.	0	0	1/5.	»	»
Berzélius et Dulong.	Hydrogène.	0,0688.	0,06239.	0,06239.	0,12435.	0,0000.	1.	1.	»

SUPPLÉMENT.

	Vapeur de soufre.	2,2169.	2,0116.	2,0116.	2,0116.	0,0000.	1.	1.	»
	Vapeur de carbone.	0,42139.	0,38218.	0,38218.	0,76437.	0,0000.	1.	1.	»



Non, si une des parties de la chimie, celle dont on fait peut-être aujourd'hni l'usage le plus journalier, et qui, par les chiffres dont elle est hérissée, a l'abord plus rebutant qu'aucune autre pour quiconque commence l'étude de cette science ; si, en un mot, la théorie atomique en devient plus simple et plus claire. Je sais bien que pour les savans cet avantage sera nul; mais ce n'est pas pour eux, c'est pour les commençans surtout qu'il n'est pas à dédaigner. On ne saurait croire combien un obstacle, contre lequel on vient échouer, rebute quelquefois. Il est donc important d'en laisser subsister le moins possible dans une route déjà difficile. Cette légère mutation ne changera rien, d'ailleurs, aux faits déjà établis; l'oxigène, l'air, tous les gaz chacun en particulier, pèseront toujours le même poids sous le même volume; seulement, en variant l'expression de l'un d'eux, on fera varier tous les autres dans le même rapport ; ainsi l'oxigène, en devenant 1,000 de 1,1026 qu'il était, portera l'air de 1,000 à 0,9069, l'hydrogène de 0,0688 à 0,06239, etc., comme on le verra dans le tableau suivant. Par ce moyen, la pesanteur spécifique de chaque gaz simple se confondra avec le poids de son atome, et l'atome et le volume seront désormais identiques. On y gagnera de n'avoir plus de conversions à faire de l'un dans l'autre au moyen de proportions, et d'apercevoir au premier coup d'œil, dans les combinaisons gazeuses, le rapport atomique. On y gagnera aussi de pouvoir toujours compter sur la valeur de l'unité de pesanteur spécifique; car l'oxigène, corps simple, sera dans tous les temps facilement extrait et reconnu pur à certains caractères, et l'air, corps mixte, ne présentant pas, comme le dit M. Thénard (Cours de Chimie, tome 1, page 251), les mêmes chances de certitude sous le rapport de la constance de sa composition, pourrait exposer à des erreurs qui ne seraient dévoilées que par une analyse difficile.

Voici les résultats les plus saillans du tableau ci-joint.

1° La densité des gaz et des vapeurs (1re colonne), ramenée à l'unité oxigène (2e colonne), permet d'apprécier au pre-

mier coup d'œil le rapport de cette densité au poids de leur atome placé en regard (3ᵉ colonne).

2° Cette densité est toujours, pour les gaz et vapeurs simples, exprimée par le même chiffre que le poids d'atome : ce qui doit être, puisque je pars du principe de M. Gay-Lussac, que les gaz simples renferment tous sous le même volume le même nombre d'atomes.

3° A l'exception du carbure de soufre, de l'acide carbonique, du gaz oléfiant, de l'hydrogène carboné, qui rentrent dans le cas des gaz simples, de l'oxide de chlore, qui possède, d'après M. Davy, un état de condensation particulier et des hydrogène phosphoré et arséniqué, dont la densité cadre mal avec le poids atomique; tous les autres gaz ou vapeurs composés ont une densité égale à la moitié du poids de leur atome; ce qui veut dire qu'ils contiennent moitié moins d'atomes intégrans sous le même volume que les gaz simples.

4° Il existe cependant des différences assez remarquables entre la densité de certains gaz et le poids de leur atome ou ses multiples; ce qui indique que des erreurs d'observation plus ou moins graves ont été commises dans l'une ou dans l'autre de ces deux déterminations. Le poids atomique de l'iode, par exemple (7,6878), déterminé par M. Berzélius, présente, comme on le voit dans la 5ᵉ colonne, une différence de 0,1296 avec le poids de sa vapeur établi par M. Gay-Lussac. On serait donc, par cela même, porté à admettre préférablement le nombre indiqué dans M. Thénard, 7,8113, qui ne diffère du poids de la vapeur que de 0,0061.

La 5ᵉ colonne indique aussi les différences qui existent pour les autres corps. Elle signale donc à l'attention des chimistes ceux qui ont besoin d'un nouvel examen. Cet examen sera d'autant plus nécessaire, que le chiffre de cette différence sera plus élevé. La théorie atomique ne pourra être regardée comme parfaite, que quand, par des expériences nouvelles et plus précises encore que celles qui ont été faites, ces différences auront totalement ou à peu près disparu. On conçoit d'ailleurs qu'on pourra avoir recours, tantôt à la densité de la vapeur pour corriger le poids de l'atome, tantôt au

poids de l'atome pour corriger la densité de la vapeur, selon que la détermination de l'un ou de l'autre offrira moins de difficulté et plus de certitude.

5° Parmi les gaz ou vapeurs dont la condensation est égale à $\frac{1}{2}$, les uns contiennent sous le même volume le même nombre d'atomes simples que les gaz simples eux-mêmes, et moitié moins d'atomes composés ou intégrans. Ce sont ceux qui sont formés d'un volume d'un élément, et d'un volume de l'autre unis sans condensation. Les gaz hydriodique, chlorocyanique (en considérant par hypothèse le cyanogène comme un gaz simple), hydrochlorique, deutoxide d'azote, oxide de carbone, hydro-cyanique, sont dans ce cas.

Les autres, dont les atomes intégrans gazeux ont une condensation égale aussi à $\frac{1}{2}$, suivent des rapports différens de condensation relativement aux atomes simples élémentaires. Ainsi, dans un volume éther hydrochlorique, par exemple, il y a bien $\frac{1}{2}$ atome éther par chaque volume de gaz; mais il y a aussi dans ce même volume :

Hydrogène	2 volumes.	= 1 vol. hydrog. bi-carboné.
Carbone. .	2 *id.*	
Chlore. . .	$^1/_2$ *id.*	= 1 vol. acide hydrochlorique.
Hydrogène	$^1/_2$ *id.*	

Total. 5 volumes de gaz simples ou 5 atomes élémentaires.

Donc ici, la condensation de l'atome composé gazeux étant exprimée par $\frac{1}{2}$, celle des élémens gazeux primitifs le sera par 5, comme on le voit dans la huitième colonne. Et, comme d'autre part, dans un volume d'éther hydrochlorique, il y a 1 volume d'hydrogène bi-carboné, et 1 volume d'acide hydrochlorique condensés en 1, il s'ensuit que la condensation de ses élémens gazeux directs devra être exprimée par 2. On aura donc pour cette vapeur, comme on le voit dans les colonnes 6, 7, 8, savoir, $\frac{1}{2}$ pour la condensation de l'atome gazeux; 2 pour celle des élémens gazeux directs; 5 pour celle des élémens gazeux primitifs. Les trois états de condensation de l'éther sul-

furique ne sont pas moins remarquables. L'atome gazeux est aussi $\frac{1}{2}$.

Car la vapeur = 2,3453

$$\text{l'atome.} . = 4{,}67915 = \left\{ \begin{array}{ll} \text{1 atome d'eau. . . . . . .} & 112435 \\ \text{4 at. hydrog. bi-carboné. .} & 35548 \end{array} \right.$$

4,67885

Mais, comme il contient aussi pour 1 volume, 2 vol. d'hydrogène bi-carboné + 1 vol. de vapeur d'eau, il s'ensuit que la condensation de ses élémens directs = 3, et enfin, comme 2 vol. d'hydrogène bi-carboné

$$= \left\{ \begin{array}{l} \text{4 vol. vapeur de carbone,} \\ \text{4 vol. hydrogène,} \end{array} \right\} = 8;$$

Que 1 vol. de vapeur d'eau

$$= \left\{ \begin{array}{l} \text{1 vol. hydrogène,} \\ \text{1/2 vol. oxigène,} \end{array} \right\} = 1\ 1/2,$$

il s'ensuit que 1 vol. éther contient $9\frac{1}{2}$ vol. d'élémens gazeux primitifs; que la condensation de ces derniers est égale par conséquent à $\frac{9\ 1/2}{1}$ ou $\frac{19}{2}$. Ainsi, les trois états de condensation de l'éther seront comme l'indiquent les colonnes 6, 7, 8, $= \frac{1}{2}$ 3 $\frac{19}{2}$. On concevra de la même manière les autres séries de nombres de ces colonnes.

Les gaz ou vapeurs dont la condensation est $\frac{1}{2}$, et qui ne contiennent point, comme les gaz hydrochlorique, hydriodique, etc., un nombre d'atomes simples égal à celui des gaz simples, sont : les éthers hydriodique, hydrochlorique, sulfurique; le gaz chloroxicarbonique, le cyanogène, la vapeur d'alcool, le protoxide d'azote, le gaz hydro-sulfurique, le gaz oléfiant, et la vapeur d'eau.

6° La vapeur du soufre a été prise en considérant l'hydrogène sulfuré comme analogue à l'eau, formé par conséquent de 1 atome de soufre et de 2 atomes hydrogène, ou, gazeux, de $\frac{1}{2}$ vol. vapeur de soufre, et 1 vol. hydrogène (la vapeur d'eau $= \frac{1}{2}$ vol. oxigène, 1 vol. hydrogène.)

Dans cette hypothèse, la vapeur de soufre est égale au poids de son atome 2,0116. Le soufre est donc avec l'oxigène le seul corps dont la vapeur, le nombre atomique et le nombre proportionnel soient identiques.

Il suit encore de là, que l'acide sulfureux dont la densité = 1,9230 est aussi analogue à l'eau, et formé de

$$\left.\begin{array}{l}\text{1 vol. oxigène } 1\ 0000\\ \tfrac{1}{2}\text{ vol. soufre } 1\ 008\end{array}\right\} = 2{,}0058.\quad \text{Atome } 4{,}0116;$$

Que le carbure de soufre est formé de :

$$\left.\begin{array}{ll}\text{1 vol. vapeur de soufre} = 2{,}0116 & \\ \text{1 vol. \textit{id.} carbone} & 38218\end{array}\right\} = 2{,}39378.$$

Densité de sa vapeur par expérience. . . . 2,3986.

La condensation de son atome est donc 1
Celle de ses élémens gazeux primitifs = 2

7° On a adopté pour la vapeur de carbone, le nombre admis par M. Gay-Lussac = 0,42139, qui, ramené à l'unité oxigène = 0,38218. Or, l'acide carbonique est formé de

$$\left.\begin{array}{l}0{,}38218 \text{ de carbone} \times 2 = 0{,}76437\\ \text{Et de } 1{,}000 \text{ d'oxigène} \times 2 = 2{,}00000\end{array}\right\} = 2{,}76437.$$

L'acide carbonique est donc formé de

$$\left.\begin{array}{l}\text{1 atome carbone} = 0,\ 38218\\ \text{1 atome oxigène} = 1,\ 00000\end{array}\right\} = 1{,}38218.$$

ou 1 vol. de l'un et un vol. de l'autre; c'est ce qu'indique sa densité 1,3821. La condensation de son atome est donc la même que celle des gaz simples ou 1; celle de ses élémens gazeux directs = 2.

Il s'ensuit aussi que les carbonates (s. carbonates), que l'on considère comme formés de 1 at. base et 1 at. acide carbonique, contiennent réellement 2 at. de cet acide; que les bi-carbonates en contiennent 4 au lieu de 2, les sesquicarbonates 3 au lieu de 1 1/2; hypothèse qui rend mieux raison

de l'existence de ces derniers. Le nombre proportionnel de l'acide carbonique sera donc le double du poids de son atome; et ceci s'accorde mieux encore avec les cas ordinaires. Car, si on jette un coup d'œil sur le tableau, on verra qu'à l'exception du soufre et de ses composés, de l'oxide de carbone et de la vapeur d'eau, tous les autres corps ont un nombre proportionnel qui est le double de leur atome.

8° Enfin, la condensation des élémens étant en raison inverse des volumes, on obtiendra toujours le volume apparent de l'atome d'un composé, en renversant l'expression de sa condensation. Il en sera de même de l'atome d'un élément gazeux primitif. Ainsi, 1/2 pour l'éther sulfurique donne 2/1 pour le vol. de l'atome; 3/1 donne 1/3 pour le volume d'un de ses élémens gazeux directs; 19/2 donne 2/19 pour celui de ses élémens gazeux primitifs. L'hydrogène carboné, ou la vapeur d'eau, sont donc 3 fois plus condensés dans l'éther qu'à l'état libre; l'hydrogène et le carbone 9 fois 1/2 plus qu'ils ne le sont, isolés.

Pour résumer cette dissertation, je dirai :

1° Il importe, pour mettre la nomenclature en harmonie avec la science actuelle, d'y faire quelques corrections, principalement pour les termes oxigène et hydrogène.

2° Il serait utile de prendre désormais l'oxigène pour unité de comparaison, pour la densité des gaz et vapeurs, comme on l'a fait pour les poids d'atomes. La théorie atomique en deviendrait plus facile et les calculs en seraient simplifiés dans beaucoup de cas.

Du tableau ci-joint, je déduis les considérations suivantes.

1° Il reste encore quelque chose à faire pour mettre en harmonie parfaite les densités des vapeurs et gaz avec les nombres atomiques.

2° Il existe un certain nombre de gaz ou vapeurs composés qui contiennent sous le même volume le même nombre d'atomes simples que les gaz simples eux-mêmes. Ex. les hydracides, le deutoxide d'azote, l'oxide de carbone, etc.

3° Dans les gaz composés ternaires, l'atome intégrant, les

atomes constituans et les élémens gazeux primitifs, éprouvent toujours des condensations différentes;

4° L'expression de ces condensations renversée donne immédiatement pour chacun de ces atomes les volumes apparens;

5° En supposant l'hydrogène sulfuré analogue à l'eau, comme l'indique sa densité, la vapeur du soufre $= 2{,}0116$, et le soufre est avec l'oxigène, le seul corps dont le même nombre soit à la fois l'expression de la densité spécifique, du poids atomique et du nombre proportionnel;

6° En adoptant pour la vapeur de carbone la densité admise par M. Gay-Lussac, il faut admettre comme l'indique aussi la densité de l'acide carbonique = 1,3821

que cet acide est formé de 1 vol. ou 1 at. oxigène = 1,0000
et 1 vol. ou 1 at. carbone 38218

1,38218

et qu'ainsi dans les carbonates, sesqui-carbonates et bi-carbonates, les atomes d'acide carbonique sont 2. 3. 4., conséquemment que le nombre proportionnel de l'acide carbonique équivaut à 2 atomes.

SUR L'ÉQUILIBRE DES DISSOLUTIONS SALINES.

Berthollet, dans sa statique chimique, avait posé en principe, contrairement à la doctrine des affinités électives de Bergmann, que, dans un mélange de plusieurs sels en dissolution, il y avait partage entre les acides et les bases, en sorte qu'on ne pouvait pas dire que tel sel existât dans la dissolution préférablement à tel autre, lorsque toutefois il n'intervenait point quelque force indépendante de l'affinité, soit celle de l'insolubilité, soit celle d'élasticité d'un des sels ou de ses élémens. Cette loi peut, comme on sait, s'exprimer par le rapport de solubilité des élémens salins ou de leurs combinaisons possibles au liquide de la dissolution, de telle sorte qu'un carbonate ou un sel ammoniacal, par exemple, qui, secs, pourront être complètement décomposés par un

acide ou un alcali puissant, ne le seront, s'ils sont dissous, que jusqu'à la limite de la solubilité de l'acide carbonique ou de l'ammoniaque dans la quantité de liquide où s'opère la décomposition ; de même encore, et avec une analogie parfaite, cette limite subsistera si, du mélange des sels, il peut en résulter d'autres peu ou point solubles. Cette loi est, sans contredit, l'une de celles qui reposent sur les données les plus positives et les exemples les plus nombreux. Le peu d'exceptions qu'on lui a opposées jusqu'à présent ne sont qu'apparentes et rentrent dans la classe des anomalies. Telle est celle qu'avait signalée Pfaff, dans la décomposition du tartrite de chaux et de l'oxalate de plomb par l'acide sulfurique, et que Berthollet expliqua avec sagacité en faisant remarquer que ces sels sont plus solubles dans les acides que les sulfates des mêmes bases ; qu'un acide quelconque, le nitrique, par exemple, suffit pour dissoudre les premiers, et ne dissout point les seconds. Telle est encore l'observation que fit en Égypte Berthollet lui-même de la décomposition dans les lacs Natron du carbonate de chaux par le muriate de soude, et qu'il sut si bien expliquer par l'efflorescence. Il se peut donc que le fait que j'ai à signaler, et qui est quelque peu en contradiction avec cette loi, ne soit aussi qu'une exception apparente. C'est ce que vous déciderez, Messieurs ; pour moi, j'exposerai simplement les faits qui me paraissent jeter quelque doute sur cette question.

Dans l'analyse du borax, par l'intermède de l'acide sulfurique, que fait chaque année dans son cours M. Gay-Lussac, analyse qu'il dit être exacte jusqu'à 0,001, on sait que la base de l'opération est la différence des réactions qu'exercent sur la teinture de tournesol, l'acide borique et l'acide sulfurique. Le premier la colore en rouge vineux, le second en pelure d'oignon. Une éprouvette graduée contenant un acide sulfurique titré, permet d'apprécier exactement la quantité de cet acide qu'a exigée la dissolution du borax, additionnée de teinture de tournesol, pour sa décomposition. Celle-ci est complète lorsque la couleur, primitivement bleue, étant devenue d'un rouge de vin au moyen des premières additions

d'acide qui s'emparent de la base de l'acide borique et le rendent libre, une seule goutte d'acide en plus la fait subitement virer à la nuance pelure d'oignon. Or, voici le point sur lequel porte mon observation. D'après la loi ci-dessus énoncée, relative à l'équilibre des dissolutions, il semblerait que, par chaque instant de la décomposition, l'acide sulfurique dût être limité dans son action par la présence de l'acide borique qui reste en partie dans la liqueur, qu'il dût, par conséquent, y avoir partage de la base proportionnellement à cette solubilité. C'est ce qui n'a point lieu; car tant que dure la décomposition, la teinture de tournesol qui est excessivement sensible aux moindres traces de l'acide sulfurique, n'en accuse nullement la présence, et accuse, au contraire, celle de l'acide borique, à laquelle elle est beaucoup moins sensible. Il semble donc qu'il y ait dans ce cas préférence absolue de la base pour l'acide sulfurique, élimination complète de l'acide borique, en un mot que ce soit là une véritable affinité élective, selon Bergmann. J'ai tenté quelques expériences pour éclaircir ce fait, et d'abord j'ai dû rechercher si l'acide sulfurique, en quantité très-minime, n'aurait point, sur la teinture de tournesol, une action analogue à celle de l'acide borique. Une teinture très-sensible a été soumise à l'action comparative de ces deux acides, le premier en solution excessivement faible, le second en dissolution saturée. J'avais pris pour mesure d'action un papier de tournesol qui était également rougi par l'une et par l'autre (1). Les deux dissolutions ont donné exactement la même nuance, le rouge vineux; mais la moindre addition d'acide sulfurique donnait le pelure d'oignon. J'ai cru d'abord avoir trouvé la cause de l'anomalie; mais réfléchissant que l'acide borique est soluble dans 35 parties d'eau à + 10°, et que la teinture de tournesol accuse aisément $\frac{1}{6000}$ d'acide sulfurique, je ne pus me décider à admettre un partage aussi inégal, et qui le devient

(1) Je remarquerai à cette occasion que le papier de tournesol prend avec l'acide borique, une teinte qui rapproche beaucoup plus de celle produite par les acides forts que ne le fait la teinture.

bien davantage encore, si l'on considère que la capacité de saturation du premier est environ deux fois plus grande que celle du second (1). J'ai soupçonné alors que ma teinture de tournesol, bien que préparée sur-le-champ, à froid et avec de l'eau distillée bouillie, pouvait contenir quelque sel à acide faible, quelque carbonate, par exemple, dont l'acide avait, sous l'influence de l'acide sulfurique faible, produit cette identité de coloration avec l'acide borique. Pour m'en assurer, je l'acidulai et la fis bouillir : un dégagement léger de gaz me fit croire mon soupçon assez fondé. Alors je me débarrassai du gaz carbonique par l'eau de baryte, je filtrai pour séparer le carbonate, précipitai à l'aide de la réaction du tournesol l'excès de baryte par l'acide sulfurique, filtrai de nouveau, et obtins une teinture excessivement sensible dans laquelle je n'avais plus lieu de soupçonner la présence d'un acide faible. Malheureusement elle se comporta comme la première. Il fallait bien alors en conclure que dans certaines limites, l'acide sulfurique exerçait sur la teinture de tournesol une réaction semblable à celle d'un acide faible. Mais quelles étaient ces limites? Les expériences suivantes me les firent connaître, au moins pour ma teinture; car la sensibilité du tournesol dépendant de plusieurs causes qui sont, 1° le rapport de la matière colorante à la quantité du véhicule, 2° le plus ou moins d'alcalinité ou d'altération de cette matière, il est bien difficile de donner de ce réactif une formule toujours identique.

J'ai dissous dans :

Eau distillée.	1000 gr.	Titre de l'acide 1/1000 hydraté.
Acide sulfurique à 1,84.	0,5	
De ce mélange.	0 gr. 25	Nuance pelure d'oignon.
Teinture de tournesol.	0, 25	
Id. *id.*	0, 125	*id.* *id.*

(1) Le poids atomique de l'acide borique = 2,6799;
Celui de l'acide sulfurique = 5,0116.

Teinture de tournesol.		0, 125	Rouge vineux vif.
Id.	*id.*	0, 25	Le rouge vineux vif décroît de plus en plus par chaque addition; il est encore sensible à la dernière.
Id.	*id.*	0, 25	
Id.	*id.*	0, 25	
Id.	*id.*	0, 25	
		1, 750	
Id.	*id.*	0, 25	Bleu.

Il résulte de là que 1 gramme 750 de teinture de tournesol, mis en contact avec 0gr. 25 d'acide sulfurique, au titre de $\frac{1}{2000}$ (ce qui fait d'acide à 1,84, 0gr. 000125 et d'acide réel anhydre 0,000098), prennent une teinte analogue à celle que produisent les acides faibles; que 0gr. 625 prennent par la même quantité la nuance pelure d'oignon ou celle des acides forts; par conséquent, qu'une teinture de tournesol assez sensible indique la présence de l'acide sulfurique entre $\frac{1}{5000}$ et $\frac{1}{6000}$ par la nuance pelure d'oignon, entre $\frac{1}{6000}$ et $\frac{1}{14000}$ par la nuance rouge vineux plus ou moins vive, enfin que $\frac{1}{15000}$ d'acide sulfurique ne l'altère pas.

On conçoit, d'après ces exemples, quelle exactitude peut présenter l'analyse de certains sels par ce procédé, quand la teinture de tournesol est préparée avec soin; mais il n'en résulte pas moins cet autre fait, savoir : que, dans l'analyse du borax dont j'ai parlé, en supposant les circonstances les plus favorables à la loi d'équilibre, il ne peut y avoir tout au plus que $\frac{1}{6000}$ d'acide sulfurique libre, et au contraire il y a toujours $\frac{1}{37}$ au moins d'acide borique, ce qui, eu égard au nombre atomique de chacun d'eux ou à leur capacité de saturation, donne 1 atome du premier pour 300 atomes environ du second. Quelle que soit l'hypothèse à laquelle on ait recours pour expliquer ce fait, il sera difficile de la faire cadrer avec les principes de statique chimique. Dira-t-on qu'un seul atome d'acide sulfurique possède à lui seul une énergie électro-positive aussi considérable que 300 atomes d'acide bori-

que ensemble, et que c'est en vertu de cette énergie et du peu de solubilité de cet acide, qu'il poursuit la décomposition jusqu'au point de dissimuler sa réaction d'acide puissant? Cela ne paraît point probable. Il est plus vraisemblable de croire, quoique nous manquions de moyens pour le prouver, que l'acide sulfurique s'empare, d'une manière absolue et sans partage, de la base du borax, conséquemment que cet exemple infirme réellement la loi dont j'ai parlé, relativement au mélange de corps d'énergie électrique bien inégale, quoique de nature semblable.

Il s'agissait de trouver d'autres exemples. Il était évident que l'on ne pouvait agir que sur des mélanges incapables d'être influencés, soit par la circonstance d'insolubilité, soit par celle de tension. Mais comment saisir l'ordre des combinaisons? Comment voir dans une dissolution où il ne se manifeste aucun phénomène apparent, autrement que par un moyen analogue à celui ci-devant employé? Je dus donc m'en tenir à de simples réactions de coloration. Mais ce mode restreint considérablement les cas possibles d'observation; car, pour qu'on pût l'appliquer à l'examen de tous les phénomènes de dissolution, il faudrait qu'on trouvât, soit des principes colorans, soit des corps quelconques capables d'isoler les réactions des acides les unes des autres, celle de l'acide nitrique, par exemple, de celle de l'acide sulfurique ou de l'acide hydrochlorique, comme on le fait pour l'acide borique. Or, cela, jusqu'à présent, n'a pas été possible, et serait d'ailleurs peu utile, attendu qu'il est extrêmement probable que la loi de Berthollet est rigoureusement vraie dans les cas de mélanges salins à acides puissans, et que si, parfois, elle était fautive, ce ne serait que dans quelques cas analogues à celui dont nous avons parlé. Quoiqu'il en soit, j'ai d'abord songé à vérifier ceux-ci, et j'ai examiné, 1° l'action de l'acide sulfurique sur les bi-carbonates : ils se sont comportés comme le borax, c'est-à-dire qu'à une certaine époque seulement est apparue la nuance pelure d'oignon; 2° celles de l'acide borique, succinique, carbonique ou des acides faibles sur les sulfites. J'espérais, par le choix de ces sels, obtenir quelques indica-

tions en vertu de la propriété décolorante de leur acide. Mais je ne pus jamais, quelle que fût la quantité d'acide faible employée, obtenir la moindre décoloration de la nuance du tournesol la plus légère, et je ne renonçai à ce dessein qu'après m'être convaincu que l'acide sulfurique concentré lui-même, qui opérait d'une manière prompte et sensible la décomposition du sulfite, ne produisait pas sous ce point de vue un meilleur résultat. Pour tirer quelque avantage de la réaction distincte de l'acide sulfureux sur les couleurs végétales, il faudrait peut-être avoir recours à l'emploi de quelque nuance végétale bien fugace, celle d'un pétale de roses, par exemple. Dans ce cas, si la décoloration ne résultait point du mélange d'un sulfite et d'un acide faible, et qu'au contraire elle résultât de l'intervention, dans ce mélange, de l'acide sulfurique, on aurait un nouveau fait à ajouter à celui précité, et dont on pourrait déduire les mêmes conséquences, savoir : qu'il n'y a point toujours partage des bases entre les acides et réciproquement.

L'action du chlore m'a paru aussi, par son action toute particulière sur les matières colorantes, susceptible de me fournir quelques indications. Je ne pouvais le mettre en rapport avec le brôme, qui jouit d'une action décolorante semblable; c'eût été rentrer alors dans le cas des mélanges d'acides puissans. Mais l'iode, par exemple, pouvait en être facilement distingué. Je fis donc une dissolution de chlorure de sodium pur, que je mêlai avec une dissolution hydralcoolique d'iode (1). Un papier de tournesol y prit sur-le-champ une teinte verte qu'il conserva pendant près d'une heure. Une faible dissolution de chlore fit disparaître la teinte verte et ne laissa que le jaune-rouge d'iode. Un essai comparatif fut fait avec la dissolution d'iode seule, et s'effectua de la même manière. Il semble aussi que, dans cette circonstance, il n'y ait point eu partage entre le chlore du chlorure et l'iode ajouté; car le bleu du tournesol eût été détruit et la

(1) J'emploie l'alcool faible, parce que l'alcool fort précipiterait le chlorure, et que l'eau ne dissoudrait point assez d'iode.

teinte verte eût fait place au jaune-rouge d'iode. J'ai tenté l'expérience inverse, ajouter du chlore à un iodure. Dans ce cas, si la dissolution d'iodure est faible, le papier rougit toujours d'un rouge d'acide; si elle est concentrée, d'un rouge d'iode foncé sans mélange de vert : on n'en peut donc rien conclure. Enfin, j'ai quitté les réactions de colorations pour celles de précipitation dans certains cas particuliers, où la force d'insolubilité pouvait être contre-balancée par celle de tension. J'ai fait les expériences suivantes, d'où l'on peut tirer cette conclusion, que l'insolubilité d'un sel compense souvent la faiblesse de son acide, et lui donne le pouvoir de résister à l'action décomposante d'un acide plus puissant, mais qui ne peut former que des sels solubles. On ne peut, comme je l'ai dit, rien conclure de ces exemples, ni pour ni contre la loi d'équilibre. Car, si, d'un côté, ils font voir que le partage a lieu, de l'autre, ils ne peuvent récuser l'influence de l'insolubilité.

PREMIER EXEMPLE :

Mélange de

Nitrate de plomb neutre (réaction acide). Bi-carbonate de potasse en excès.	La liqueur reste trouble tant qu'elle est neutre; un peu d'acide nitrique la rend acide et claire.

DEUXIÈME EXEMPLE :

Nitrate de plomb neutre en excès. Bi-carbonate de soude.	Liqueur acide trouble, devenant claire par l'ébullition.

TROISIÈME EXEMPLE :

Nitrate de baryte. Bi-carbonate de soude.	Précipité insoluble en partie à froid dans l'acide nitrique, se dissolvant totalement par l'ébullition; liqueur très-acide avant et après.

Le premier exemple n'offre rien qui sorte des circonstances habituelles des doubles décompositions.

Le second nous fait voir un carbonate insoluble, existant au milieu d'une liqueur acide, malgré la tendance qu'a celle-ci à le décomposer, tendance qui se manifeste si l'on chauffe,

parce qu'alors l'accroissement de la force élastique de l'acide carbonique devient une chance de plus pour la décomposition.

Ce phénomène est plus frappant encore dans le 3e mélange (nitrate de baryte et bi-carbonate de soude). Car, dans l'exemple précédent, la liqueur, quoique ayant une réaction acide (nitrate de plomb), était chimiquement neutre, et l'addition d'une légère quantité d'acide à froid opérait la dissolution du carbonate formé. Mais ici l'addition de l'acide nitrique même, en quantité fort sensible, à un papier de tournesol très-paresseux, n'opérait point la dissolution du carbonate de baryte, au point que je croyais d'abord mes liqueurs impures et mélangées de sulfate. Mais une chaleur modérée éclaircit complètement la dissolution, comme dans le cas précédent, avec une légère effervescence, et me persuada que j'avais vraiment affaire à un précipité de carbonate, malgré la présence de l'acide nitrique libre. J'ai choisi d'ailleurs, non sans intention, les sels capables, par leur base, de fournir les carbonates les moins solubles. La chaux entre autres et la magnésie, qui forment des bi-carbonates solubles, n'auraient présenté aucun phénomène apparent.

Voici donc quelques exemples où il y a véritablement partage, et où l'acide carbonique résiste même à l'acide nitrique; mais l'insolubilité presque complète des sels qu'il a formés est là, sans aucun doute, la force déterminante, et par conséquent ceci ne décide nullement la question.

Voici une formule qui paraît vraie : c'est que si la combinaison est déterminée, comme on l'admet généralement, par l'énergie électrique, la composition l'est par la masse chimique, ou, si l'on veut, par l'atome. A l'époque où Berthollet écrivait sa statique, on ne connaissait ni les forces électro-chimiques, ni la valeur de la forme et du poids des particules élémentaires; aussi devait-il tout rapporter et a-t-il effectivement tout rapporté à l'affinité? Mais aujourd'hui que l'affinité a, pour ainsi dire, disparu devant la théorie électro-chimique, la théorie atomique, cette autre conquête de la chimie moderne, ne pourrait-elle pas nous fournir les moyens de

modifier cette loi d'équilibre, que Berthollet, avec l'affinité seule, ne pouvait expliquer autrement qu'il l'a fait. Je m'explique; lorsque Berthollet considérait, par exemple, la réaction alcaline du carbonate, borate ou même du phosphate de soude, lui qui n'avait pas alors les moyens de contrôler, par des doubles décompositions, la composition élémentaire de ces sels, devait les considérer comme basiques et exprimer leur nature par la dénomination de sous-sels, dénomination que les progrès de la science ont bientôt démontrée n'être qu'une vérité apparente, et à laquelle ils ont substitué la définition plus vraie de sels neutres, avec réaction alcaline : mais si telle était l'opinion de Berthollet et si elle prévalut jusque dans ces derniers temps, il est facile de concevoir qu'elle fut un obstacle à l'appréciation exacte des différences d'énergie des acides. Car, dans cette hypothèse, les phosphates, carbonates, borates ou autres sous-sels alcalins, n'étaient point alcalins à cause de la faiblesse de leur acide, mais bien de l'excès de leur base; on en était quitte pour dire que les sels neutres de ces acides ne pouvaient exister qu'en dissolution et que la cristallisation déterminait la formation d'un *sous*-sel; mais aujourd'hui que la neutralité de composition, bien plus philosophique que celle de coloration ou de réaction, a retiré à cette explication toute espèce de vraisemblance, on est bien forcé d'admettre que les acides neutralisent différemment les bases relativement aux papiers colorés; que les uns neutralisent complètement, tels sont les acides sulfurique, nitrique, oxalique, tartrique, acétique, etc.; les autres d'une manière incomplète, tels sont les acides arsenique, borique, carbonique, sulfureux, ou d'une manière presque nulle, l'acide arsenieux; que d'autres enfin, intermédiaires entre les acides puissans et les acides faibles, laissent transpirer faiblement, il est vrai, mais encore d'une manière sensible, dans leur combinaison équiatomique, la propriété alcaline des bases puissantes, tel est l'acide phosphorique. On conçoit que quelques essais faits à l'aide de papiers réactifs sur les sels atomiquement neutres, auraient bientôt distingué les acides qui neutralisent de ceux qui ne neutralisent pas. On aurait ainsi deux séries,

l'une d'acides neutralisant complètement et d'une manière égale, et que j'appellerai puissans; l'autre d'acides neutralisant inégalement et avec différens degrés d'énergie, ce seront les acides faibles. Ceci posé, voici quel parti il me semble qu'on pourrait en tirer relativement à la loi d'équilibre. Les acides qui neutralisent les bases complètement seraient considérés comme exerçant tous sur elles une action égale. Eux seuls se les partageraient donc dans les dissolutions, chacun suivant sa capacité de saturation. Mais comment concevrons-nous l'état des acides faibles dans les dissolutions, par rapport aux bases, en présence d'acides puissans, ou de ces mêmes acides d'énergie différente en présence les uns des autres? Ici, pour rester fidèle au principe que je viens d'adopter, qui est que la neutralité de composition, coïncidant avec celle de coloration, suppose dans les acides dont les sels présentent ces deux sortes de neutralité une énergie électro-positive égale, je devrai aussi déduire l'ordre électro-positif des acides faibles, du rapport qui existera entre leur neutralité de composition et l'action de leur dissolution sur les réactifs colorés. Je chercherai d'abord à déterminer ce rapport, en prenant un atome de chaque sel neutre à réaction alcaline, le dissolvant et cherchant quelle quantité d'un même acide étalon il faut ajouter à chacun pour lui faire perdre sa réaction (1). Les énergies électro-positives seront en raison inverse des quantités d'acide ajoutées; si, par exemple, il faut $\frac{1}{10}$ d'atome d'acide pour amener à neutralité 1 at. phosphate de soude, 0,2 pour l'arseniate, 0,3 pour le sulfite, 0,4 pour le borate, 0,5 pour le carbonate, 0,6 pour l'arsenite, on pourra dire que l'énergie électro-positive de l'acide phosphorique étant 6, celle de l'acide arsenique = 5 — sulfureux = 4 — borique = 3 — carbonique = 2 — arsenieux = 1. On aura donc ainsi la mesure

(1) Je regrette que le temps ne m'ait point permis de faire ces expériences; elles peuvent être exécutées d'ailleurs d'une manière simple en traitant un atome de chaque sel à réaction alcaline en dissolution par une couleur végétale et un acide très-faible, afin d'obtenir des divisions plus sensibles.

de l'énergie électrique de chaque acide. Si l'on veut maintenant étendre ce rapport des acides faibles aux acides puissans, la difficulté ne sera pas plus grande. On dira un atome d'acide sulfurique fait perdre toutes ses propriétés alcalines à un atome de base; l'acide phosphorique lui en fait perdre seulement les $\frac{9}{10}$; donc l'énergie du premier est à celle du second : : 10 : 9. Cet ordre d'énergie une fois établi, quels seront les phénomènes que nous pourrons en déduire dans les cas de dissolutions d'acides appartenant à des séries différentes? On peut concevoir la chose de deux manières : 1° ou il y aura partage des bases entre les acides non pas seulement suivant la masse chimique ou l'atome (quoique ce soit lui qui détermine la composition), mais encore suivant l'énergie électrique de chacun d'eux. C'est l'opinion qui paraît s'accorder le mieux avec les phénomènes de répulsion des électricités semblables et l'équilibre des fluides électriques ; 2° ou il n'y aura point de partage, et l'acide plus puissant s'emparera de toute la base, éliminant l'acide plus faible; c'est ce que pourrait faire supposer le fait relaté au commencement de cette note, à moins, comme il m'a paru indispensable de l'admettre dans cette hypothèse, qu'il ne faille 300 atomes d'acide borique, pour faire équilibre à un atome d'acide sulfurique. Ce qui n'est point probable. Or, si ce fait est vrai et si les conséquences en sont justes, il faudra bien admettre qu'un acide puissant élimine complètement un acide faible d'une dissolution saline, et comme la puissance ou la faiblesse de ces corps ne vont que du plus au moins, on dira d'une manière plus générale, qu'un acide plus puissant élimine complètement un acide plus faible que lui. C'est peut-être là, je le sais, de l'affinité élective avec la différence que la cause en est l'électricité ; mais il me semble que cette opinion ne répugne point à la raison, et que si l'on peut prouver par des expériences précises que les acides ont des propriétés ou forces saturantes différentes, il n'est pas déraisonnable d'admettre que la force la plus grande l'emporte sur la plus petite, et que par conséquent l'acide le plus fort élimine le plus faible. Si les doubles affinités de Berthollet ont eu si bon marché des affinités élec-

tives de Bergmann, c'est que le chimiste d'Upsal n'avait point tenu compte des forces d'élasticité ou d'insolubilité; mais ici, nous ne considérons que les cas dans lesquels ces deux forces ou d'autres analogues n'interviennent pas. Nous saisissons une combinaison d'atome à atome, ce que Berthollet ne pouvait point faire; nous y voyons prédominer les propriétés de l'un des constituans, et puisque ces propriétés de même que l'énergie de combinaison ne sont que le résultat de l'état électrique, nous en concluons que les électricités de l'un des atomes n'étaient point en rapport avec les molécules électriques de l'autre. Nous trouvons au contraire ce rapport parfait dans d'autres combinaisons analogues et aussi d'atome à atome. Qu'en conclure, sinon que les acides sont plus ou moins négatifs, ou qu'ils ont des énergies électriques différentes ou qu'ils ont des forces différentes; et si, dans certains cas indépendans de l'élasticité et de l'insolubilité, nous pouvons saisir à l'aide d'un réactif qui n'est point une force, ce phénomène d'élimination complète d'un acide par un autre uniquement causé par la différence d'énergie, ne paraît-il point rationnel de l'admettre dans tous les cas analogues où nous ne pouvons le saisir? Je soumets cette opinion, messieurs, à vos lumières, et si vous l'adoptiez, voici les conclusions que j'en pourrai tirer :

1° Les acides peuvent être divisés en deux séries, savoir : les acides qui neutralisent complètement les bases d'atome à atome, et forment des sels qui possèdent les deux sortes de neutralité. Ce sont les acides *puissans*; ensuite les acides qui neutralisent mal, ou qui n'ont que la neutralité de composition. Ce sont les *acides faibles* (1);

2° Ceux de la première série se partagent entre eux les bases en dissolution, chacun suivant sa capacité de saturation;

3° Ceux de la deuxième série ne partagent entre eux les bases qu'autant que la mesure de leur énergie est égale;

(1) Il est certains faits qu'il est difficile d'expliquer, en supposant que l'énergie électrique d'une base ou d'un acide soit absolue. Ainsi, l'acide acétique et l'acide nitrique neutralisent bien la potasse et la soude, et cependant l'oxide de plomb qui neutralise bien l'acide acétique, neutralise mal l'acide nitrique.

4° Un acide plus puissant, quelle que soit la série à laquelle il appartienne, élimine complètement un acide plus faible; ainsi, lorsqu'on décompose un carbonate ou un borate par l'acide sulfurique, la décomposition est complète, telle étendue que soit la dissolution; seulement il reste dans la liqueur une quantité de l'acide éliminé déterminée par sa solubilité;

5° Le chlore et le brôme paraissent exercer la même action sur les iodures (cette action est conforme à ce que nous connaissons du contact de ces corps secs), quoiqu'on ne puisse l'apprécier qu'en faisant l'expérience inverse;

6° S'il est vrai de dire que la tendance à la combinaison est déterminée par l'état électrique, l'existence des sels neutres à réaction acide ou alcaline, prouve que la masse chimique seule ou l'atome détermine la composition;

7° Conséquemment, que la loi de Berthollet relative à l'équilibre des dissolutions salines, pourrait, peut-être, être modifiée, et qu'il ne serait plus indifférent à l'avenir, dans l'analyse des eaux minérales, d'admettre tel ou tel sel en dissolution, plutôt que tel ou tel autre dont les élémens y existeraient simultanément.

Voici une expérience que j'ai faite depuis la rédaction de cette note, qui me paraît décider la question d'une manière plus positive encore que celles que j'ai rapportées, au moins pour les cas où un borate est mis en contact avec l'acide sulfurique, ou l'acide borique avec un sulfate.

Une dissolution concentrée d'acide borique pur, à la température de + 25°, a été mise en contact avec la teinture de tournesol; la nuance était le rouge vineux.

Addition d'une dissolution concentrée de sulfate de potasse = rouge vineux. *Id.* — de $\frac{1}{5000}$ de la masse d'acide sulfurique = rouge pelure d'oignon.

Donc l'acide borique est éliminé par l'acide sulfurique d'une manière absolue.

La même expérience a été tentée avec une dissolution d'acide carbonique; mêmes résultats.

TROISIÈME PARTIE.

ESSAIS PRATIQUES.

SUR UN NATRON DU MEXIQUE.

M....., arrivant de Mexico, me remit, en mars 1830, une matière saline qu'il avait recueillie sur les bords d'un lac situé non loin de cette ville, et qui, disait-il, contenait beaucoup de sel marin; il me priait d'en faire l'analyse et de lui indiquer dans quelle proportion ce sel s'y trouvait. Comme il est fort cher, disait-il, à Mexico, il serait peut-être avantageux d'en faire l'exploitation, pour peu que cette proportion fût importante. Il me priait aussi, d'après les résultats que j'aurais obtenus, de lui indiquer les meilleurs procédés d'extraction. C'est à la réponse que je fis à M..... que j'emprunte les détails suivans, qui présenteront, peut-être, quelque intérêt, au moins comme rapprochement avec d'autres travaux depuis long-temps publiés. L'occasion seule de ma thèse m'a porté à les faire connaître.

Aspect et nature du mélange salin.

A voir la texture de l'échantillon, il est facile de présumer que la composition n'est pas identique dans toutes ses parties. La surface est plus amorphe, la partie interne plus cristalline; on distingue même dans celle-ci des cristaux que l'aspect et le goût font reconnaître pour du sel marin presque pur; la partie extérieure offre, au contraire, une saveur alcaline plus marquée; l'analyse vient à l'appui de ces observations : en effet plusieurs grammes du sel pris en différentes parties de l'échantillon et analysés séparément, ont offert des différences qui allaient depuis 18 jusqu'à 29 pour o/o pour le carbonate de soude, et depuis 32 jusqu'à 37 pour le sel marin.

Ce sel n'était donc autre que le natron que l'on sait exister dans les lacs de la vallée de Mexico, que Berthollet a, le premier, observé dans les lacs Natron en Égypte, et qui a été retrouvé depuis dans beaucoup d'autres parties du globe.

Pour en faire l'analyse, j'ai détaché plusieurs fragmens de diverses parties du sel; ils furent broyés ensemble dans un mortier de verre, et la poudre renfermée dans un flacon bouché à large ouverture, afin d'être à l'abri des altérations de l'air.

Un examen préliminaire m'ayant indiqué le chlorure de sodium, le carbonate de soude, l'acide sulfurique en quantité minime, parmi les matières solubles, je procédai de la manière suivante :

Deux grammes de la poudre furent traités par l'eau distillée, jetés sur un filtre et lavés jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipitât plus par le nitrate d'argent. La solution et les eaux de lavage furent mises à part.

Deux filtres placés l'un sur l'autre et amenés exactement au même poids, 1 gr. 5 (après avoir été séchés à une température de 100+0) avaient recueilli le résidu insoluble; séchés de nouveau à 100°, ils pesaient ensemble 3 gr. 054; placés chacun dans un plateau de la balance, la différence était de 0 gr. 054; donc le résidu insoluble égalait 0 gr. 054.

Je préparai une certaine quantité de cette matière insoluble ; 0,054 calcinés, furent réduits à 0,035 d'un résidu insoluble en majeure partie dans les acides, et que je considérai comme silice.

0,054 traités par l'acide nitrique faible, firent effervescence et se réduisirent à 0,044.

La dissolution nitrique, neutralisée par l'ammoniaque, précipitait par l'oxalate de cet alcali; le résidu 0,044 calciné se charbonna d'abord en donnant la réaction ammoniacale, et se réduisit à 0,031.

Donc le résidu insoluble contenait :

Silice	0,031	Ensemble, 0,054 pour 2g.,000.
Carbonate de chaux	0,009	
Matière végéto-animale	0,014	

Je repris la dissolution des matières solubles; elle était légèrement colorée, d'une saveur salée et alcaline. Traitée par le nitrate de baryte en léger excès, elle donna un précipité abondant qui, lavé et séché, pesait : 1 gr. 191.

Traité par l'acide nitrique, il fit effervescence, et laissa de sulfate de baryte 0,066

= Sulfate de soude	0,04	= 0,04
Il reste pour le carbonate de baryte	1,125	
Équivalent à carbonate de soude	0,609	= 0,609

La liqueur et les eaux de lavage furent traitées alors par le nitrate d'argent qui donna un précipité pesant 1,785

L'acide nitrique ne le diminua point. Il y avait donc dans le mélange chlorure de sodium. 0,73 = 0,73

Enfin 1 gramme de sel calciné fortement, perdit 0,277

Pour 2 grammes	0,554	= 0,554
Résidu ci-contre		0,054
		1,987

Le sel contient donc :

Carbonate de soude	0,304
Chlorure de sodium	0,365
Sulfate de soude	0,020
Silice	0,015
Carbonate de chaux	0,004
Matière organique	0,014
Eau et matière extractive	0,277
	0,999
A déduire matière organique	0,014
	0,985
Perte	0,015
	= 1,000

Je n'avais d'abord point aperçu la magnésie qu'il contient; mais M. Buisson, de Lyon, mon ami, que je priai de revoir mon analyse, a reconnu que le carbonate de cette base entrait dans le mélange pour 0,03, et qu'il était tenu en dis-

solution par le carbonate de soude. Ce que, du reste, il est facile de prouver en faisant bouillir la liqueur avec le phosphate d'ammoniaque et de soude. J'avais donc compté l'acide carbonique de ce carbonate comme appartenant à la soude, ce qui m'avait donné un nombre un peu trop élevé; car le poids de l'atome de magnésie = 258, celui de la soude 3,908. C'est donc autant à ajouter à la perte que j'ai éprouvée.

« Ainsi il est bien évident que ce sel n'est autre qu'un « natron, qu'indépendamment de quelques sels peu impor- « tans, et qui en constituent environ les $\frac{10}{100}$, il est formé prin- « cipalement de sel marin et de carbonate de soude; que « celui-ci y entre pour $\frac{26 \text{ à } 27}{100}$, ce qui, y compris l'eau de cris- « tallisation que peut prendre cette quantité du sel, corres- « pond à 71 pour o/o, au cas qu'on voulût en faire l'exploi- « tation. Le sel marin y entre pour $\frac{37}{100}$, et comme ce sel ne « prend pas d'eau de cristallisation, c'est là le maximum « qu'on pourrait obtenir, en supposant que les procédés « d'exploitation soient aussi exacts que ceux de l'analyse. Je « passe à ces procédés : mais, auparavant, je crois devoir « dire quelque chose de l'origine de ce sel, du terrain où il « se forme, et après avoir discuté ce point important, je tâ- « cherai d'en déduire quelques procédés locaux d'exploi- « tation.

« D'après toutes les observations qui ont été faites sur la « nature des terrains qui circonscrivent les lacs natrifères, « et dont la première a été faite par Berthollet, sur la vallée « de Natron, en Égypte, il est bien établi que la présence « du carbonate de chaux, soit en masse, soit en solution « dans les eaux, est aussi indispensable pour la production « du natron, que celle d'une mine de sel gemme en contact « avec ce carbonate de chaux, et ce qui confirme ce fait, « c'est que dans aucun lieu du globe on ne trouve de car- « bonate de soude en dissolution exempt de sel marin. C'est « donc là une vérité bien constatée, et la présence du natron « dans un lac suffit, je crois, pour prononcer que dans le « voisinage de ce lac il existe non-seulement des couches

« de carbonate de chaux plus ou moins puissantes, mais en-« core des dépôts de sel gemme. Voilà la conséquence que « je tire pour le terrain de la nature du sel qui en est le pro-« duit. C'est du sel marin, surtout, que l'exploitation im-« porte; car le carbonate de soude, dites-vous, n'a pas de « valeur à Mexico. Vous voyez qu'il ne s'agit que de ren-« contrer cette mine, et voilà le procédé tout trouvé. Il se-« rait à coup sûr plus commode d'exploiter une mine qu'un « lac; ici, il faut évaporation, raffinage, emploi du combus-« tible; là, il n'y a qu'à se baisser et prendre, ou, au pis al-« ler, il n'est besoin que d'une lixiviation au moyen de cou-« rans d'eau que l'on fait arriver sur le sel, et d'une simple « évaporation de cette eau saturée. Malheureusement, les « mines de sel gemme sont presque toujours situées à une « grande profondeur, et subordonnées aux couches de car-« bonate de chaux. Je voudrais savoir s'il existe non loin de « ce lac quelque montagne élevée. En ce cas, avec une bonne « exploration du terrain, on pourrait découvrir si le dépôt « salifère ne fait point partie de cette montagne même, et il « serait possible alors de l'atteindre en creusant dans un plan « horizontal. Dans cette même partie du monde, les Cordi-« lières renferment, à ce qu'il paraît, des dépôts de sel gemme « à des hauteurs considérables, et des observations répétées « ont fait voir qu'en Asie, surtout, en partant des lacs na-« trifères, on arrivait le plus souvent à quelque montagne « renfermant des dépôts de cette espèce. Mais comme tout « cela n'est qu'hypothèse, et qu'en attendant qu'on ait at-« teint cette mine que je suppose dans cette montagne qui, « probablement, n'existe pas, on pourrait fort bien se passer « de sel, je me hâte de vous donner les moyens d'extraire « provisoirement celui qui se trouve dans les eaux du lac et « dans le mélange salin qui s'en dépose. »

Je ne décrirai point ici les divers procédés que j'ai indiqués pour la transformation du carbonate de soude en muriate, soit par l'acide hydrochlorique, soit par l'hydrochlorate de chaux. Si ces détails peuvent être admis vis-à-vis de personnes étrangères aux sciences, la science elle-même ne les

comporte point, et d'ailleurs, comme il est facile de le sentir, ces procédés ne sont et ne seront peut-être jamais praticables pour une semblable exploitation. Car l'acide muriatique ne saurait être à bon marché là où le sel marin est cher, et si ce dernier est à bon marché, ce ne serait certainement pas une économie que de le faire de toutes pièces.

« Aussi n'hésité-je pas à croire qu'en France, et même en « Amérique, il serait préférable d'exploiter à la fois le mu- « riate et le carbonate de soude. Et pourquoi, au Mexique, « ce sel ne serait-il pas de défaite? est-ce que là, comme par- « tout ailleurs, on n'en viendra pas, si l'on n'y est déjà venu, « à fabriquer le savon, le verre, établir des ateliers de tein- « ture? et quand on ne s'en servirait que pour les lessives, « n'est-ce pas déjà une assez grande consommation? C'est « donc à un procédé qui permettrait d'exploiter à la fois ces « deux sels, que je donnerais la préférence, non pas seulement « parce qu'il serait plus productif, mais encore parce qu'il « est praticable partout. Car, ici, ce n'est pas tant un bon « procédé qu'il nous faut qu'un procédé praticable aux lieux « où il doit être mis en usage, et dans cette supposition, le « plus mauvais de tous pourrait encore se trouver le meilleur. « Voici donc ce procédé. »

Il est fondé sur la différence de solubilité des deux sels principaux. En consultant les tables de solubilité, je vois que:

100 parties d'eau à + 14 dissolvent 35,1 de sel marin.
Id. + 109,9 « 40,4.

Ce qui indique pour ce sel une solubilité presque égale à froid et à chaud. Or ceci n'a pas lieu pour le carbonate de soude. Je trouve donc dans cette différence un moyen de séparation. En effet, si je sature l'eau de ces deux sels à + 15°, qu'arrivera-t-il? En supposant que chacun d'eux se dissolvît comme s'il était isolé (ce qui n'est point rigoureusement vrai), il arrivera que cette eau saturée contiendra pour 185,5 parties, 100 parties d'eau, 50 de carbonate de soude, et 35,5 de muriate. Mais si je chauffe la dissolution, et fais évaporer la moitié de l'eau par l'ébullition, comme à cette température l'eau peut dissoudre de carbonate de soude le double de ce

qu'elle dissolvait à froid, aucune partie de ce sel ne se sera déposée; et comme au contraire la solubilité du sel marin n'augmente que fort peu avec la température, il en résultera que l'évaporation de la moitié de l'eau aura donné lieu au dépôt de la moitié du sel marin; on l'enlèvera avec une écumoire; on le mettra égoutter; puis, si l'on veut, pour l'avoir plus pur, on le redissoudra dans l'eau de fontaine, et on l'évaporera par le procédé le plus économique possible, soit la chaleur solaire, soit l'emploi de bassins larges et peu profonds, soit au moyen du bâtiment de graduation (Thénard, tom. 3, pag. 338). Laissant refroidir l'eau-mère par la même raison de solubilité, ce ne sera plus du sel marin qui se déposera alors, mais du carbonate de soude. Rien n'empêchera de remettre cette eau-mère en contact à + 100 avec le mélange salin; comme elle est saturée de sel marin pour cette température, elle ne prendra que du carbonate de soude, de sorte que l'on pourra, en calculant bien les proportions du mélange salin et de l'eau-mère en contact, enlever tout d'un coup à celui-ci tout son carbonate de soude, en laissant le sel marin qui se trouvera isolé par ce moyen. On procèdera d'ailleurs pour l'évaporation comme ci-dessus. On peut avoir plusieurs cuves à différens degrés de concentration dont les eaux pourront tour à tour servir de dissolvant et de lavage. C'est d'ailleurs au fabricant à disposer pour le mieux ses appareils, en se conformant aux lois de solubilité connues. Un autre procédé, qui n'est qu'une modification de celui-ci, et qui est peut-être plus simple encore, consisterait à saturer l'eau du mélange de sel à froid, faire bouillir cette dissolution sur une autre partie du mélange, laisser refroidir, séparer le carbonate qui aurait cristallisé, faire bouillir de nouveau sur de nouveau sel, etc., ce qui se réduit enfin à se servir d'une dissolution saturée de sel marin pour enlever, à l'aide de la chaleur, le carbonate de soude au mélange, et à rendre, par le refroidissement et le dépôt du carbonate, cette dissolution apte à en redissoudre de nouveau. Le résidu de chaque dissolution chauffée serait du sel marin; celui de la même dissolution refroidie, du carbonate de soude. Pour ce qui est de la quantité

d'eau qu'il convient de faire agir d'abord sur la matière saline, elle est naturellement indiquée par la considération du rapport qui existe entre la proportion du chlorure de sodium dans cette matière, et la solubilité de ce même chlorure à la température de + 14. 100 parties de natron en contiennent . 37 p. $\frac{0}{0}$.

100 *id.* d'eau en dissolvent 35,4.

Il sera donc convenable de n'employer qu'un poids égal ou peu prédominant d'eau. Par ce moyen, tout le chlorure de sodium se trouvera dissous; et au contraire une partie du sous-carbonate de soude restera indissoute. Les cent parties d'eau à + 14 n'en peuvent prendre que 50 (y compris, s'entend, l'eau de cristallisation). Il y a dans le mélange $\frac{71}{100}$ hydraté = $\frac{27}{200}$ sec. $\frac{21}{100}$ seront isolés.

Pour résumer en peu de mots, monsieur, les réponses que je viens de faire aux questions que vous m'avez adressées, je dirai :

1° Le sel dont il s'agit est un natron;

2° Il contient, terme moyen de l'échantillon que je possède, 26 p. $\frac{0}{0}$ de carbonate de soude sec, et 36,5 de sel marin.

3° Sa nature indique d'une manière presque certaine, dans le voisinage du lac qui le fournit, non-seulement des couches de carbonate de chaux, mais aussi des dépôts de sel gemme.

4° S'il existait non loin de là quelque montagne, il est très-probable qu'une bonne exploration du terrain y ferait découvrir ces dépôts, dont l'exploitation serait alors plus avantageuse que celle du lac.

5° S'il faut s'en tenir à cette dernière, il n'est guère qu'un procédé qui puisse en développer tous les avantages. C'est celui de la lixiviation par des températures différentes, et en ayant égard aux lois de solubilité des deux sels principaux.

6° Il importe que l'on cherche à tirer parti du carbonate de soude, auquel on peut espérer de donner de la valeur dans le pays, s'il n'en a pas dans ce moment. Il faudrait pour cela y fonder des fabriques de savon, de verre, des ateliers de teinture, etc.

SUR LES OXALATES DE POTASSE,

ET

SUR UN PROCÉDÉ ABRÉVIATIF POUR L'ANALYSE DES SELS.

Nous reçûmes dans le courant d'octobre dernier quelques barils d'un sel d'oseille qui différait essentiellement et pour l'aspect et pour la forme du sel le plus répandu dans le commerce. Il n'était point comme celui-ci en rhomboëdres aigus, mais bien en cristaux qui paraissaient dériver d'un prisme rhomboïdal oblique obtus. Ces cristaux n'étaient ni durs ni opaques comme les premiers, mais plus transparens, plus friables, et même légèrement efflorescens. Ils étaient aussi beaucoup plus volumineux, et souvent de la grosseur du pouce. Étonnés de cette différence, et ne reconnaissant point à ces caractères le sel d'oseille, tel qu'on a l'habitude de le recevoir, nous dûmes, avant de l'accepter définitivement, nous assurer de sa qualité que l'expéditeur nous avait d'ailleurs annoncée comme supérieure. Mais l'heure du courrier pressait et ne permettait pas de tenter les procédés ordinaires d'analyse. Je m'arrêtai donc à l'essai suivant, persuadé que j'avais toujours été que le sel d'oseille en rhomboëdres aigus était un quadroxalate. 0gr. 5 de chaque sel fut placé dans un tube bien sec et calciné fortement à la lampe. Le sel ordinaire, que j'appellerai A, fut réduit à 0gr. 160; le sel nouveau, que j'appelle B, à 0,093; ce qui constitue pour le second une perte de $\frac{134}{1000}$ plus grande que pour le premier. Ma première pensée fut que cette différence devait être attribuée à une plus grande quantité d'eau de cristallisation que contenait B. Il se pouvait qu'il en fût du quadroxalate de potasse comme du borax et de certains sels qui prennent des quantités différentes d'eau, suivant la température et les milieux dans lesquels ils cristallisent. B d'ailleurs était efflorescent, A ne l'était point. Les cristaux de A étaient plus durs, plus opaques, ceux de B plus

friables, plus transparens; enfin, je le répète, j'ignorais que le sel d'oseille du commerce fût le plus souvent un binoxalate. Cependant, comme cette circonstance, si elle eût été vraie, nous eût donné le droit de récuser la marchandise, il importait qu'il ne restât point le moindre doute sur ce point, et je dus chercher un autre moyen également expéditif de contrôler les résultats obtenus. Si l'oxalate que je considérais contenait plus d'eau de cristallisation que le sel ordinaire, il devait aussi, sous le même poids, contenir moins d'acide réel et aussi moins d'acide libre. Il devait donc exiger pour sa neutralisation une quantité d'alcali moindre. Cette considération me conduisit au procédé suivant, sur lequel je crus devoir compter. De l'ammoniaque pure à 22° fut étendue de 100 parties d'eau distillée. Une éprouvette graduée en fut remplie; d'une autre part, je fis dissoudre dans une égale quantité d'eau distillée

du sel A 0$^{gr.}$, 5,

du sel B 0 , 5.

Chaque dissolution, étant additionnée d'une mesure sirop de violette, fut traitée avec les précautions convenables par l'ammoniaque titrée.

La liqueur A exigea, pour être ramenée au vert :

Ammoniaque, 27 divisions;

La liqueur B *id.* 36 *id.*

Ainsi j'avais, dans l'expérience de la calcination, éprouvé pour B une perte supérieure à celle de A, de 13, 4 pour cent; ici je lui trouvais une richesse en acide de 9 supérieure. Il fallait donc en conclure que la perte primitivement éprouvée ne provenait point de l'eau en excès, mais de l'acide; que les cristaux rhomboëdriques aigus de A n'étaient point, comme je l'avais cru, un quadroxalate, mais probablement un binoxalate; qu'enfin, le sel que je considérais était un véritable quadroxalate. Je me promis de vérifier ces résultats plus à loisir.

J'avais remarqué dans ce dernier essai, bien que ce ne fût point chose nouvelle, l'excessive netteté avec laquelle le sirop de violettes, rougi par l'excès d'acide, reprenait d'abord sa

nuance bleue, qu'il conservait un instant; puis, parvenu à un point convenable, passait subitement au vert par la plus légère addition d'ammoniaque. Une seule goutte de ma liqueur à $\frac{1}{300}$, c'est-à-dire environ 0,000185 d'ammoniaque réelle, suffisait pour produire cet effet. Dès-lors je conçus que ce moyen, convenablement appliqué, pouvait devenir un procédé expéditif d'analyse. Il promettait à la fois la plus grande exactitude et la plus grande facilité d'exécution; car il y avait dans cette nuance de bleu, intermédiaire entre le rouge et le vert, un excellent indice qui vous avertissait du moment où il fallait ralentir l'addition de l'ammoniaque, et permettait d'opérer aussi rapidement et aussi sûrement que possible, et sans le moindre tâtonnement; malheureusement il ne paraissait applicable qu'à l'analyse des sels acides. J'ai cherché pourtant à l'appliquer à celle des sels neutres et des sous-sels. Le peu d'essais que j'ai tentés, et la théorie d'ailleurs, me donnent l'espoir de réussir. Mais on ne peut jamais, par ce moyen, analyser que les sels solubles; les résultats ne sont même parfaitement nets que pour les sels à acides puissans (1). Enfin il peut servir à reconnaître le titre d'un acide en dissolution, ou la quantité d'un acide libre dans une liqueur quelconque. Je vais décrire quelques expériences que j'ai faites pour m'assurer de son exactitude, des précautions qu'il nécessite, du moyen le plus rapide de contrôler les résultats qu'il donne. Car n'indiquant que l'acide d'un sel, il a nécessairement besoin d'une contre-épreuve pour la détermination de la base.

Il était nécessaire d'examiner, 1° si la quantité de sirop de violettes est ou non indifférente; 2° si la présence d'un ou de plusieurs sels neutres dans la liqueur peut apporter quelque modification aux résultats; 3° si la quantité de liquide de la

---

(1) J'appelle acides puissans, tous ceux qui neutralisent complètement les bases d'atome à atome, ou qui présentent dans leurs sels neutres les deux sortes de neutralité, celle de composition et celle de réaction; tels sont les acides sulfurique, nitrique, hydrochlorique, la plupart des acides végétaux, etc., etc.

dissolution influe aussi sur leur exactitude. Les expériences suivantes éclaircissent ces différens points.

I. o gr. 5 d'acide oxaliq. additionné d'une mesure sirop de violettes	Passent à la nuance verte par 55 div. 5 d'amm. étendue et non titrée.
o, 5 *id.* 2 mesures	

Sirop de violettes.

II. o, 5 *id.* 1 mes. + 1 gramm. oxalate d'amm. neutr.	55 div. 5.
o, 5 *id.* 1 *id.* + 1 *id.* sulfate de soude.	
o, 5 *id.* 1 *id.* + 1 *id.* nitrate de potasse.	
o, 5 *id.* 1 *id.* + 1 *id.* chlorur. de potassium.	
III. o, 5 *id.* 1 *id.* + eau, une mesure.	55 div. 5.
o, 5 *id.* 2 *id.* + *id.* trois mesures.	

Donc la même quantité d'ammoniaque affecte sensiblement de la même manière une quantité de sirop de violettes qui va au moins du simple au double.

Donc la présence d'un ou de plusieurs sels neutres dans la liqueur n'influe en rien sur les résultats.

Donc enfin la quantité de liquide de la dissolution est également indifférente.

On voit que ces conséquences simplifient beaucoup l'opération, et dispensent de plusieurs précautions qui nuiraient à la rapidité d'exécution.

Cependant, pour agir plus régulièrement, il convient de prendre celles qui présentent le moins de difficulté. Ainsi, on peut avoir deux mesures, soit deux pipettes d'inégale grandeur, l'une pour l'eau, l'autre pour le sirop de violettes. On conçoit d'ailleurs que la quantité d'eau variera suivant la solubilité du sel à analyser; car tous ne sont pas également solubles; les tartrates et les oxalates, par exemple, le sont d'autant moins, qu'ils sont plus acides.

Certain de n'avoir à craindre aucune cause d'erreur, soit de la présence d'un sel neutre dans la dissolution, soit de la

quantité du sirop de violettes ou de celle du liquide même de la dissolution, je cherchai à appliquer ce procédé d'analyse ainsi simplifié à l'examen des oxalates de potasse du commerce. Outre les deux espèces bien distinctes qui constituent le plus souvent le sel d'oseille, savoir : le quadroxalate cristallisé en prisme rhomboïdal oblique et le binoxalate en rhomboëdres aigus; j'en préparai deux autres espèces, qui toutes deux ne sont que le binoxalate monohydraté de M. Bérard, bien qu'elles affectent une différence de forme due probablement aux différences des milieux où elles ont cristallisé. La première, que j'appellerai C, se forme principalement lorsque la dissolution est un peu plus acide qu'il ne le faut pour un binoxalate ; elle est en tables biselées. La deuxième, que j'appellerai D, se forme constamment et en abondance, lorsqu'on fait évaporer rapidement un mélange de quadroxalate et de binoxalate. C'est à cet état que passe le quadroxalate par l'ébullition : on obtient alors des prismes hexaèdres irréguliers tronqués obliquement. Ainsi :

A Est le binoxalate du commerce.
B Le quadroxalate. *Id.*
C Le binoxalate monohydraté en tables biselées.
D *Id.* En prismes hexaèdres.

J'aurais pu faire l'analyse de chacun de ces sels d'une manière absolue, c'est-à-dire, avec de l'ammoniaque bien titrée; mais outre qu'il eût été embarrassant de préparer cette liqueur d'épreuve avec des proportions constantes et bien constatées, j'aurais toujours eu à redouter des causes d'erreur, soit de sa volatilité qui tend sans cesse à l'affaiblir, soit de sa propriété de se carbonater à l'air. L'analyse comparative, au contraire, me dispensait et de l'embarras de titrer l'ammoniaque, et des précautions qu'il aurait fallu prendre pour la garantir à la fois du contact de l'air et de l'absorption de l'acide carbonique. Dans ce dernier cas, il suffisait d'établir un rapprochement entre les capacités de saturation de chacun de ces sels, et de conclure de la comparaison de ces résultats la composition de chacun d'eux. Si cependant on

voulait, pour le cas d'analyses isolées, par exemple, obtenir des résultats absolus, on le pourrait facilement au moyen de l'appareil que j'ai figuré plus loin (pl. 1, fig. 1), et qui a pour but d'obvier aux divers inconvéniens signalés plus haut. Je ferai remarquer aussi que l'ammoniaque seule peut être employée comme liqueur d'épreuve avec cet appareil, parce que la potasse ou la soude auraient l'inconvénient de souder, comme cela arrive souvent, les bouchons à l'émeri qui en font partie. M'étant donc arrêté à l'analyse comparative, j'opérai de la manière suivante :

Des dissolutions furent préparées avec

		Mesures d'eau.	Mes. de sirop de violettes.	Divis. d'am. employées pour ramener au vert.
Sel.	A. 0 gr. 25	1	1	23,25
	0, 75	3	2	69,75
	B. 0, 25	1	1	30,75
	0, 75	3	2	92,25
	C. 0, 25	1	1	21,6
	0, 75	3	2	64,8
	D. 0, 25	1	1	21,6
	0, 75	3	2	64,8
Acide cristall.	0, 25	1	1	41,»
	0, 75	3	2	123, fort.

J'ai répété plusieurs fois ces essais et j'ai toujours obtenu les mêmes rapports. Je croyais donc pouvoir compter sur leur exactitude ; mais quand je vins à les calculer d'après les nombres établis par M. Bérard et qui sont considérés comme les seuls valables, puisque ceux de M. Berzélius ne sont, comme on sait, applicables qu'au genre d'altération que subit l'acide oxalique dans sa combinaison avec l'oxide de plomb, je fus étonné de ne trouver de concordance entre eux que pour le quadroxalate et l'acide cristallisé d'une part, de l'autre pour les sels AC et D, tandis qu'il n'y en avait aucune entre le premier groupe et le second. En effet, rappelons d'abord la composition des oxalates et le nombre atomique de l'acide oxalique établi par M. Bérard, et appliquons ces nombres au calcul des résultats ci-dessus obtenus, nous verrons qu'il reste probablement encore quelque chose à faire

sur les oxalates, bien que les plus habiles chimistes s'en soient occupés. M. Bérard a admis pour le poids de l'atome de l'acide oxalique 581,7.

	Acide réel pour cent.	Acide libre relativement à l'ammoniaque.
Dans l'acide oxalique cristallisé	0,727	0,727.
l'oxalate neutre hydraté	0,405	0,000. . . . 0,4965 sec.
le binoxalate	0,658	0,329.
le quadroxalate (3 at. *id.*)	0,7205	0,540375.

Le calcul donne, au contraire, en prenant pour base le nombre 581. 7=0,715 dans le quadroxalate, au lieu de 0,7205.
0,6235 dans le binoxalate monohydraté, 658.
0,6629 *Id.* — *Id.* anhydre.

I. Ceci posé, si C et D donnent par leur acide libre (1) 21 div. 6 à l'acidimètre, ils donneraient, par la totalité de leur acide, 43 div. 2, puisqu'ils sont binoxalates, ou, en d'autres termes, puisqu'ils contiennent une quantité d'acide neutralisé égale à celle qui ne l'est point: or C et D contiennent, d'après le nombre de l'acide oxalique de M. Bérard, 0,6235 d'acide; d'après son analyse, 0,658. Prenant donc pour bases du calcul 43 div. 2, pour le binoxalate 41, pour l'acide oxalique cristallisé 0,6235, ou 0,658 pour la quantité d'acide réel du binoxalate, on obtient pour la richesse de l'acide oxalique, soit 59,17 (calcul), soit 64,56 (analyse).

Donc, d'après ces données, l'acide oxalique cristallisé contiendrait pour 100, 59,17 ou 64,56 d'acide réel, au lieu de 72,7.

Voyons si ce résultat cadre avec le calcul des autres oxalates.

II. Le sel A m'a donné constamment un résultat plus fort que C et D, qui variait entre $\frac{1}{16}$ et $\frac{1}{20}$. Porté par cette différence à les examiner comparativement, j'ai reconnu que le

---

(1) J'appelle acide libre la portion d'acide qui fait la différence du sel neutre au sur-sel, et qui est susceptible de neutraliser la même quantité de base que s'il était complètement libre.

premier, soumis à une température de 60 à 80 degrés, perdait à peine 5 à 6 millièmes de son poids, et que la perte des deux autres allait, au contraire, jusqu'à 0,047 à 0,05. S'ils avaient perdu 0,06, la différence eût été juste d'un atome d'eau; j'en conclus que A était un binoxalate anhydre, et C D un binoxalate monohydraté. Si donc A, qui est anhydre et contient un peu d'oxalate de chaux, a donné 23 div. 25 par son acide libre, combien eût donné la totalité de son acide. Nous voyons ci-contre qu'il contient, d'après le calcul 66,29 (régulièrement 66,35) pour 100 d'acide réel, qui, libre, donnerait 46 div. 5; le calcul d'après ces bases porte donc à 58,43 la quantité d'acide réel de l'acide oxalique cristallisé.

En tenant compte d'un peu d'oxalate de chaux qu'il contient et d'un peu d'eau interposée, on tombe sur un nombre encore plus exact; en effet C, séché à 80, a donné 23 div. 35 environ

Pour 0 gr. 25.
Pour 0, 50. 46. 7

Ce qui conduit au nombre 58,17.

Donc ces deux sels indiquent, dans l'acide cristallisé, sensiblement la même quantité d'acide réel, c'est-à-dire de 58,19 à 58,45 pour 0/0.

Passons maintenant à l'examen des résultats du quadroxalate.

III. Le quadroxalate ayant donné 30,75 divisions, la totalité de son acide (1/3 en sus, car il y en a 3 atomes libres) eût donné juste 41; or il contient d'après l'analyse 0,72. Ces élémens 40,75, 72,41, donneront donc 0,724, nombre presque exactement semblable à celui indiqué par M. Bérard dans l'acide oxalique cristallisé. Donc le quadroxalate porte la richesse de cet acide à 0,724
nombre qui diffère de 0,1421 du résultat donné par les binoxalates 0,5819

Différence, 0,1421

Justement surpris d'une telle différence, ne sachant si je devais l'attribuer à une différence de composition des sels

appelés binoxalates, ou à l'inexactitude de mon procédé, je dus chercher à éclaircir ces différens points; je pensai d'abord à employer comme moyen de contre-épreuve une dissolution de nitrate de plomb. Je préparai donc avec soin des dissolutions de sels et d'acide, que je neutralisai d'abord avec de l'ammoniaque (1) exempte de carbonate, afin de pouvoir comparer mes résultats de plus près, en même temps que je plaçais ces dissolutions dans des circonstances également favorables à une complète décomposition; puis, chaque liqueur neutralisée fut précipitée par le nitrate de plomb à 1 gr., 01 environ par division (2).

	Quant. de sel employées.	Divisions d'amm.	Divisions de nitr. de plomb.		Adopté à
A.	0 gr. 1	8, 1/8	23,5	excès de sel. à 24 exc. de nitrat.	23, 75
				Le calcul donne	23, 90
	0, 25	23, 1/4	58,25	un peu trop fort. *id. id.*	58, 75
B.	0, 1	12, 1/4	26	très-léger excès de nitrate.	
	0, 25	30,75	64,75		64, 75
C.	0, 1	8, 6	22;50		
	0, 25	21,6	56,70		56, 70
Acide pur cr.	0, 1	16, 1/4 faib.	26,5		
	0, 25	41,	66	(on devrait trouv. 65, 9)	66.

Un coup d'œil jeté sur ce tableau indique entre les sels les rapports que j'ai déjà établis au moyen de l'ammoniaque; cette liqueur d'épreuve est restée la même, et les nombres

(1) On ne peut apprécier la neutralité qu'au moyen du sirop de violettes ou d'une teinture, parce que les papiers de tournesol ou de curcuma donnent toujours une réaction alcaline même avec l'oxalate légèrement acide; ce qui tient probablement à la présence dans ces papiers du carbonate de chaux qui réagit sur l'oxalate employé. Cependant cette réaction n'étant pas instantanée, on peut, avec un peu d'habitude et du premier coup d'œil, apprécier, par leur moyen, l'état de la liqueur.

(2) L'emploi du nitrate de plomb pour contrôler les résultats donnés par l'ammoniaque liquide, est d'autant plus commode, qu'à mesure qu'on approche de l'état de saturation des deux liqueurs, le mélange devient neutre, si c'est de l'oxalate qu'on verse dans le nitrate, et reste neutre, si c'est ce dernier que l'on verse, tant qu'on n'en a pas assez ajouté : on s'arrête lorsque la neutralité est parfaite. Un

aussi n'ont point changé ; je vais maintenant examiner les résultats donnés par le nitrate de plomb. Je puis prendre pour point de départ soit le quadroxalate, soit l'acide cristallisé que l'oxalomètre a démontré coïncider.

Le premier contient d'acide réel 0,720 et donne 64 div. 75.
Le second 727 et donne 66.

Le calcul donne 65,9 ; j'ai trouvé 66, peut-être 65,9. On voit que ce nombre est rigoureusement exact.

Comparons de la même manière le binoxalate A.

: 66 : 727 :: 58,25 : X = 64,25.

Ce nombre se rapproche assez comme on voit de 65, 8, nombre de M. Bérard.

Mais il s'éloigne du nombre donné par le calcul, 66,35.

Le résultat de C, donné par la proportion suivante, cadre beaucoup mieux avec le calcul, tandis que celui de A cadre mieux avec l'analyse. (Il faut se rappeler que ce dernier contient 6 à $\frac{7}{1000}$ d'eau, plus un peu d'oxalate de chaux, ce qui explique la différence de 64,25 à 65,8.)

: 727 : 66 :: 62,35 : X = 56,52. J'ai trouvé 56,70.

Voyant que l'emploi du nitrate de plomb me donnait sensiblement les mêmes résultats qu'avait obtenus M. Bérard, et qu'au contraire l'ammoniaque me les donnait différens, je crus définitivement, quoique sans pouvoir m'en expliquer la cause, que ce procédé ne valait rien. Je voulus cependant faire encore de nouveaux essais avant de l'abandonner.

Une solution de potasse caustique fut neutralisée par l'acide oxalique dissous.

Un gramme de dissolution de potasse exigea pour sa neutralisation, } Solution d'ac. oxaliq. 2 gr. 887.

---

second essai vous permet de rencontrer juste, sans tâtonnement ; l'agitation facilite la précipitation, comme pour le chlorure d'argent. Il faut par conséquent se servir de flacons bouchés, afin que l'agitation soit vive et en même temps ne perde point de liquide. Le dépôt formé, la liqueur éclaircie, on l'essaie par le nitrate de plomb et l'oxalate d'ammoniaque.

Ceci bien constaté et à plusieurs reprises, je fis les expériences suivantes :

							Divisions d'ammon.
I.	Potasse liquide gr.	1,00 +	ac. oxaliq.	2 gr.	887 × 2 =	5,774.	17
II.	«	1,00	«	«	« × 3 =	8,661.	34
III.	«	1,00	«	«	« × 4 =	11,448.	51
IV.	Acide oxalique.			«	« × 4 =	11,448.	68

Ainsi, j'avais formé successivement un bi, tri, quadroxalate contenant 1, 2, 3 proportions d'acide libre, et enfin une solution d'acide oxalique contenant 4 proportions, et les quantités d'ammoniaque nécessaires pour ramener au vert le sirop de violettes avaient été absolument dans le même rapport que les quantités d'acide libre $\left\{\begin{matrix} 17. & 34. & 51. & 68 \\ 1. & 2. & 3. & 4. \end{matrix}\right\}$ Donc le procédé était exact et tendait à infirmer la composition des oxalates précédemment analysés; car s'ils eussent été véritablement des bi et quadroxalates, en prenant un poids de chacun d'eux, correspondant à son poids d'atome indiqué par le calcul, et de plus une quantité d'acide correspondant à 4 atomes d'acide réel, on aurait dû obtenir les rapports 1, 3, 4. (Il n'y a point de trioxalate.) Mais toutes les tentatives que je fis ne me donnèrent que les résultats précédemment obtenus. Il fallut donc chercher la cause de cette anomalie, et discuter de nouveau la composition des oxalates. Je compris d'abord que si l'un d'eux s'écartait de la composition qui lui avait été assignée, ce ne devait point être le quadroxalate, car il concordait avec l'acide cristallisé, et par l'ammoniaque et par le nitrate de plomb. Le binoxalate, au contraire, ne cadrait que par ce dernier réactif; je ne parle point de A qui n'est qu'une modification du binoxalate monohydraté C D. Après quelques tâtonnemens, le calcul me fit voir que le binoxalate monohydraté pouvait fort bien être considéré comme une combinaison d'un atome d'oxalate neutre, et d'un atome quadroxalate, sans que cependant la quantité d'acide réel pour 100 qu'il contient fût sensiblement modifiée. Il suffisait pour cela d'y admettre une quantité d'eau de beaucoup inférieure à celle de l'acide oxalique cris-

tallisé, inférieure même à celle du quadroxalate. On sait, d'ailleurs, que la détermination de l'eau a toujours été l'écueil de celle du poids atomique de cet acide, et il n'était pas improbable que l'eau fût, dans ce cas, tellement essentielle à la composition du binoxalate, envisagé de cette manière, qu'on ne pût la dégager sans dégager en même temps une partie de l'acide.

Voici quelles furent les données de ce calcul.

1 atome $^5/_2$ oxalate de potasse =	1 atome quadroxalate =	3254
	1 « monoxalate	1171,5
	1 « eau	112,435
		4538,00

4538 étant donc le poids d'atome du $\frac{5}{2}$ oxalate de potasse quadrihydraté, le calcul donne pour 100 de ce sel; acide réel 64,09 (1). Or, cette quantité équivaut à 5 atomes, et comme le sel contient 2 atomes de potasse, il s'ensuit qu'il s'y trouve 3 atomes d'acide libre = 38,454.

Or, nous avons vu que C et D donnait à l'acidimètre 21 div. 5 à 7, terme moyen 21,6. L'acide oxalique cristallisé donnait 41,0. Le calcul d'après ces données porte donc la richesse de l'acide oxalique à 0,729, au lieu du nombre de M. Bérard = 0,727.

Il en sera de même des résultats de B.
En effet, B donnait 40 divisions 75. On obtient donc 725 au lieu de 715, différence très-minime.

Dans l'hypothèse d'un binoxalate, nous trouvions, au contraire, pour la richesse de l'acide oxalique, 0,5817, nombre bien éloigné de la vérité.

Ces faits semblent indiquer que C D est un $\frac{5}{2}$ oxalate quadrihydraté, c'est-à-dire un composé de 1 atome quadroxa-

(1) Nous avons vu plus haut que le nitrate de plomb indiquait dans le binoxalate, acide réel 0,6425, nombre sensiblement égal.

late trihydraté, 1 at. oxalate neutre et 1 at. d'eau ; que ce dernier atome d'eau constitue la différence qui existe entre A et ces deux sels, et que c'est le seul qu'ils puissent perdre sans éprouver de décomposition. Cela, au surplus, ne répugne point à admettre, quand on considère que les 3 atomes d'acide libre de ce $\frac{5}{2}$ oxalate auraient besoin, s'ils venaient à être dégagés, de cette combinaison de 6 at. d'eau pour se réduire en cristaux, et que le sel, une fois l'atome d'eau surabondant dégagé, n'aurait plus à offrir à ces trois atomes d'acide que 3 at. d'eau. Quant à moi, je serais très-porté à admettre cette composition, qui me rend mieux raison des phénomènes observés. Mais je n'en dois taire ni le fort ni le faible, et j'avoue que quelques opérations de contre-épreuve que j'ai faites me laissent encore complètement dans le doute à cet égard.

Il est évident, pour quiconque a fait ou viendrait à faire l'analyse des oxalates de potasse par les procédés ordinaires de double décomposition, et se contenterait, la quantité d'acide et la quantité apparente d'eau étant déterminées, d'en conclure par complément le poids de la potasse, qu'il serait impossible d'arriver à la composition d'un $\frac{5}{2}$ oxalate, puisque, comme on vient de le voir, il n'y a aucune différence dans la quantité d'acide réel pour un poids donné du sel, qu'il soit $\frac{5}{2}$ oxalate ou binoxalate, et que cette différence ne porte que sur l'état de liberté ou de combinaison de l'acide. On ne peut arriver à cette conséquence que par un procédé analogue à celui que j'ai employé, si l'on s'en tient à l'analyse de l'acide. Mais si, en même temps, on évalue directement la base, alors la difficulté disparaît. J'ai donc cherché à contrôler par la quantité de celle-ci la composition que l'acidimètre avait donnée. Si j'ai réussi dans certains cas, dans d'autres aussi je me suis beaucoup éloigné de la vérité. Ainsi, ces essais ne peuvent ajouter aucune certitude à l'opinion d'un $\frac{5}{2}$ oxalate.

	Potasse.	Le binoxalate monohydraté.
Ce dernier donne par le calcul, pour 1 gr.	0,25998	—0,316
pour 0,25	0,064995	—0,079

Je calcinai d'abord à la lampe 0,5 gr. de sel sans intermède, et j'obtins successivement les nombres suivans :

Pour A 0,170 — 0,180 — 0,190—0,153.

0,160 coïncide avec le binoxalate monohydraté.

0,170 *Id.* anhydre.

Les autres résultats sont trop forts ou trop faibles.

C me donna 0,160 — 0,150. On voit que ce procédé n'est point praticable, puisque les résultats ne sont point constans. J'ai cru remarquer que le résidu de la calcination donnait, par la chaleur, une légère effervescence dans les acides, ce qui prouve que la silice du verre n'avait point chassé tout l'acide carbonique, bien qu'il y eût eu, d'abord, boursoufflement de la matière en fusion.

Je cherchai un sel qui me mît à l'abri de cet inconvénient. Le phosphate d'ammoniaque et de soude me parut convenable. Je vis d'abord combien ce sel perdrait par une chaleur rouge.

0 gr. 25 furent réduits à 0,12 sans jamais dépasser ce terme, la perte était 0,13.

0 gr. 25 de ce sel furent mêlés avec 0,25 de C, la perte fut 0,29, reste 21

A déduire pour le résidu du phosphate 12

Reste 09

Résultat qui est trop élevé même pour un binoxalate.

J'employai une quantité double de phosphate, et j'obtins les nombres suivans :

		Perte.	Reste.	A déduire pour le phosphate.	Reste pour la potasse.
I.	Phosphate double 0 gr. 5 Sel C. 0, 25	0,425	0,325	24	85
II.	Même mélange, 0, 75	0,426	0,324	24	84
III.	*Id.* *id.* 0, 75	0,42	0,33	24	90
IV.	*Id.* *id.* 0, 75	0,42	0,33	24	90
V.	*Id.* *id.* 0, 75	0,432	0,318	24	78
				Moyenne	85,4

Ces nombres ne cadrent nullement avec un $\frac{3}{2}$ oxalate=64 995; mais ils ont présenté trop de différence entre eux pour qu'on puisse y attacher une grande importance.

J'aurais bien voulu décomposer mes oxalates par l'acide

sulfurique ; mais l'inconvénient d'évaporer dans des tubes, la fracture presque immanquable de ceux-ci, me firent renoncer à ce dessein. L'acide nitrique réussissait bien ; mais le nitrate de potasse est, comme on sait, volatil par l'ébullition. Le sulfate d'ammoniaque en excès me parut devoir offrir des chances de succès. Effectivement, je réussis de prime abord, et, avec quelques précautions, je parvins à obtenir chaque fois de mes oxalates la potasse à l'état de sulfate presque neutre. Je m'étais assuré d'abord que le verre, tel chauffé qu'il fût à la lampe, ne décomposait point le sulfate de potasse. Ces précautions prises, je fis, comme j'avais déjà fait pour le sel de phosphore (1), un mélange bien exact de :

Sulfate d'ammoniaque	2 parties.	Le tout broyé avec soin dans un mortier de verre.
Sel C.	1 partie	

De ce mélange :

							Potasse.
0gr.	75,	perte 0,58,	reste 17	de sulfate légèrem. acide, conten.	0,091,	8
0,	75,	« 0,58,	« 17		0,091,	8
0,	75,	« 0,58,	« 17		0,091,	8
Dans l'hypoth. d'un binoxalat, on devrait trouver					079	

Ce nombre, quoique constant, est évidemment trop fort; son excès tiendrait-il à la potasse du verre que le bisulfate attaquerait à cette haute température, et qui le retiendrait conjointement avec la potasse du sel. Cela pourrait être ; mais, dans tous les cas, je crois le procédé par le sulfate d'ammoniaque susceptible d'une grande perfection, à cause de la constance des résultats qu'il donne, et de la facilité avec laquelle on les obtient; il faudrait seulement étudier les circonstances modifiantes. Ce procédé serait très-avantageux pour remplacer l'emploi du creuset de platine dans l'analyse des sels à base de potasse ou de soude. Il réunit à une grande rapidité d'exécution l'avantage de dispenser presque de toutes

(1) On ne peut pulvériser ensemble le quadroxalate de potasse et le phosphate double d'amm. et de soude ; car le mélange devient aussitôt pâteux. Mais cette précaution est moins nécessaire que pour le binoxalate, parce que le premier ne décrépite point comme le second.

précautions. Il suffit de peser un tube assez léger avant et après la calcination. La seule attention que l'on doive avoir, est de chauffer d'abord le tube à sa partie supérieure, afin que les matières volatiles que l'on doit ensuite dégager du mélange ne puissent se condenser sur ses parois, et risquer d'en occasioner la fracture. On chauffe ensuite avec précaution, et en commençant par la couche supérieure, le mélange de sels; puis, lorsqu'il ne se fait plus d'ébullition, on pousse le feu jusqu'à fondre le verre et rougir le sulfate. Enfin, on rougit légèrement le tube dans toute son étendue, afin qu'il ne retienne point d'acide sulfurique. On se sert, pour le maintenir, d'un fil de platine assez fort, doublé et tordu, présentant à ses extrémités deux anneaux de dimension différente que l'on détend ou que l'on serre à volonté.

N'ayant point obtenu par voie de fusion de résultat décisif, je suis forcé de suspendre mon opinion sur la nature du sel appelé binoxalate. Si je m'en tenais aux essais par l'acidimètre, je pourrais cependant conclure avec quelque vraisemblance :

1° Que ce sel est un $\frac{5}{3}$ oxalate quadrihydraté, c'est-à-dire une combinaison d'un atome quadroxalate, 1 atome monoxalate et 1 atome d'eau.

2° Qu'il contient tantôt 3, tantôt 4 at. d'eau, et éprouve, suivant ces différens cas, une modification de forme. Dans le premier, il constitue le binoxalate du commerce en rhomboëdres aigus; dans le second, il affecte la forme de tables biselées ou de prismes hexaèdres irréguliers tronqués obliquement.

3° Qu'il contient pour cent exactement la même quantité d'acide que s'il était binoxalate monohydraté, en sorte qu'il est impossible par les procédés ordinaires de double décomposition d'apprécier sa nature.

4° Que, soit que ces résultats soient vrais, soit qu'ils puissent être reconnus faux, il paraît certain qu'il reste encore quelque chose à éclaircir dans la composition de l'acide oxalique et des oxalates de potasse. C'est ce qu'indique l'anomalie qui m'a conduit à l'hypothèse d'un $\frac{5}{3}$ oxalate.

5° Enfin, que, si ce fait est reconnu vrai, les quantités

d'acide ne seront plus entre elles dans les oxalates de potasse comme 1, 2, 4, ainsi que l'a établi le premier le docteur Wollaston, mais comme les nombres 1, 2 $\frac{1}{2}$, 4. Ceci expliquerait un peu mieux d'ailleurs comment il n'existe point de trioxalate. C'est que l'oxalate neutre, comme base, et le quadroxalate, comme acide, tendraient toujours à former un oxalate double.

Enfin, passant au procédé acidimétrique qui fait la partie principale de ce travail, je crois pouvoir le présenter comme d'un emploi facile pour la détermination de l'acide d'un sel, soit basique, soit neutre, soit acide. Mais il est plutôt applicable à la révision des analyses déjà faites. J'observerai :

1° Qu'il peut être employé d'une manière absolue ou d'une manière comparative.

2° Que ce dernier mode offre cependant beaucoup plus d'avantages, en ce qu'il dispense de certaines précautions, comme de titrer les liqueurs, etc.

3° Qu'il n'est applicable qu'aux sels solubles et à acides et bases puissans, quelquefois aux sous-sels insolubles, dont les sels neutres ou les sels acides sont solubles.

J'indique ici quelques précautions à prendre :

1° Le sirop de violettes doit être étendu de trois à quatre fois son poids d'eau, et sa dissolution filtrée dans un entonnoir de fer-blanc ou d'étain. Il en acquiert une couleur plus belle, et plus de sensibilité à l'ammoniaque.

2° L'éprouvette graduée doit avoir un diamètre peu considérable, afin que les divisions soient plus marquées ; on peut se servir de l'appareil qui est figuré plus bas, ou de tout autre analogue qui mettrait l'ammoniaque à l'abri de la vaporisation et de l'absorption de l'acide carbonique, en même temps qu'il permettrait de conserver un niveau plus exact, et de lire avec plus de facilité la valeur des divisions employées. Par la même raison, l'ammoniaque devra être assez faible pour donner un grand nombre de divisions, assez forte pour agir en quantité très-minime sur le sirop de violettes.

3° Lorsqu'on a affaire à un sel acide moins soluble que son sel neutre, il sera plus convenable, à l'aide d'un essai préliminaire, de déterminer à peu près la quantité d'ammoniaque

à ajouter. Alors on en ajoute un peu moins qu'il ne faut, et à mesure que le sel se dissout. La dissolution de celui-ci s'en fait plus rapidement, et dans une quantité de liquide moins considérable. Enfin, on achève la dissolution en la laissant légèrement acide; on ajoute le sirop de violettes, et l'on procède comme pour les cas ordinaires. Les tartrates, les oxalates pourront être analysés de cette manière.

4° On peut aussi procéder de même pour les sels dont l'acide libre pourrait exercer une action trop puissante sur le sirop de violettes; les bi-sulfates, par exemple. On neutralise alors la majeure partie de l'acide par l'ammoniaque en tenant compte des divisions. Alors on peut sans crainte ajouter le sirop de violettes, et compléter l'addition d'ammoniaque.

5° Enfin, il convient de commencer l'analyse du sel par la détermination de la base (l'emploi du sulfate d'ammoniaque paraît susceptible de devenir fort avantageux pour cet effet). On obtient ainsi un point de départ pour le calcul de la quantité de sel à employer comparativement, soit, par exemple, l'analyse d'un sulfate, d'un bisulfate, ou d'un tartrate, bitartrate, acétate, sous-acétate, sur-acétate. Il est évident que la quantité de base une fois déterminée, le calcul donne de suite la quantité de sel neutre qui lui correspond; et alors, comme il ne s'agit plus que d'évaluer le défaut ou l'excès de l'acide, relativement au sel neutre, il est facile de prendre une quantité du sel à examiner, correspondant par sa base au sel comparatif. On fait deux dissolutions; on ajoute à chacune d'elles une égale quantité de leur acide ou de tout autre acide fort titré; et l'acidimètre doit donner les mêmes divisions pour chacun, si tous deux étaient sels neutres, des divisions doubles pour le sel que l'on considère, si c'était un bi-sel, et moitié moindres s'il était bibasique. Enfin, le rapport des divisions indiquera le rapport des quantités d'acide libre dans les deux sels, et par suite de l'acide réel, puisque la base est égale.

Nota. Ce travail est évidemment incomplet, et ne pourra être considéré comme valable que quand, par des expériences nouvelles et plus de perfection apportée aux deux procédés par la voie sèche et humide, j'aurai pu faire concorder les résultats de l'un avec ceux de l'autre.

PRÉPARATION EXPÉDITIVE DU RÉACTIF

CONNU SOUS LE NOM DE CYANURE ROUGE (HYDRO-PER-FERRO-CYANATE DE POTASSE).

Voici un fait qui m'a été utile et qui peut l'être encore à quelqu'un. Il y a quelques années, ayant besoin de cyanure rouge pour reconnaître si une dissolution de per-chlorure de fer ne contenait point de proto-chlorure, et n'ayant à ma disposition que le prussiate jaune, je versai, sur quelques cristaux de ce sel, de l'acide nitrique à 1,5 de densité. Il y eut une vive effervescence, dégagement de gaz nitreux, et la matière étendue d'eau distillée, ayant une couleur rougeâtre, une saveur fortement acide, se trouva douée de la propriété de précipiter en bleu foncé les moindres traces de fer au minimum, sans troubler aucunement les dissolutions au maximum. Dans l'espace de quelques secondes, le ferrocyanure avait donc été transformé en per-ferro-cyanure. Je trouvai ce procédé de préparation fort simple, et je m'en suis servi depuis ce temps avec succès; mais j'ai fait à ce sujet quelques observations que voici :

1° Il vaut mieux, au lieu de cristaux, se servir d'une dissolution concentrée de prussiate jaune, et alors l'acide nitrique agit d'autant mieux qu'il est plus concentré lui-même;

2° L'acide nitrique étendu d'eau, de même que les acides sulfurique, hydrochlorique, ne produit d'autre résultat que de dégager de l'acide hydro-cyanique, reconnaissable à son odeur en produisant des nitrates de fer et de potasse;

3° L'acide nitrique concentré agit de même avec une dissolution étendue de prussiate jaune;

4° On ne peut, comme je le croyais d'abord et comme cela a lieu pour le fer seul, suppléer au défaut de concentration de l'acide par la chaleur : le cyanure est alors décomposé, et l'acide hydro-cyanique mis en liberté avant la suroxidation; il se forme en même temps du bleu de Prusse;

5° Si l'on veut enlever à la liqueur son excès d'acide et le pernitrate de fer qu'elle contient, on peut la neutraliser par

le sous-carbonate de potasse ; il se forme un précipité de per-carbonate de fer, et la liqueur filtrée ne contient plus que du nitrate de potasse et du per-cyanure. Le premier sel n'influe en rien sur les réactions du second, et l'on obtient avec cette liqueur d'épreuve et les sels de proto-fer, zinc, manganèse, nickel, cobalt, cuivre, titane, urane, argent, les mêmes précipités que donne le per-cyanure pur.

Je n'ai point essayé, du reste, de séparer le nitrate de potasse du cyanure formé ; il ne serait peut-être point difficile d'y parvenir ; mais, dans ce but, le procédé de M. Gmelin serait toujours plus économique. Celui que je présente n'a d'avantage que pour la préparation de la liqueur ; car, outre la promptitude de cette préparation, il offre encore l'économie de suppléer au cyanure rouge, dont la valeur est de 20 à 24 francs, par le cyanure jaune, qui vaut de 3 fr. 50 à 4 fr. A la vérité, outre le nitrate de potasse formé, il doit aussi, lorsque les circonstances sont le plus favorables, se former une quantité de per-nitrate de fer, correspondant au tiers du fer contenu dans le proto-ferro-cyanure, puisque les quantités de cyanogène, dans les deux cyanures, sont comme dans les deux oxides de fer $1 : 1\frac{1}{2}$.

EXAMEN DE QUELQUES FALSIFICATIONS.

1° Mauvaise préparation du phosphate de soude (mélange de carbonate).

2° Falsification du cyano-ferrure de potassium, au moyen du sulfate de potasse.

3° *Idem* d'une pâte de cochenille avec une laque particulière.

4° *Idem* du colcothar au moyen de la brique pilée.

5° *Idem* de la magnésie calcinée au moyen de l'eau.

6° *Idem* de l'essence de roses.

1° *Mauvaise préparation du phosphate de soude (mélange de carbonate).*

Je crois devoir avec d'autant plus de raison signaler à l'attention des pharmaciens une mauvaise préparation du phosphate de soude du commerce, que j'ai été témoin d'un accident qui eût pu devenir fort grave pour la personne qui en fût victime, et qui eut pour cause cette mauvaise préparation. Il y a quelque temps, du phosphate de soude, expédié à la maison de mon père, fut laissé pour le compte de l'expéditeur, comme n'étant pas d'une belle cristallisation. La forme des cristaux et leur saveur caustique me firent soupçonner son impureté. Un fragment mis en contact avec l'acide hydrocholorique fut dissous presque instantanément en donnant lieu à une effervescence considérable. Nous avisâmes notre correspondant et l'engageâmes à refaire son opération, en lui signalant le danger qui pouvait résulter de l'emploi de son sel. Quinze jours après, un de nos parens, ayant pris comme purgatif une solution de deux onces de phosphate de soude, trouva cette solution tellement âcre qu'il fut obligé de la rejeter; mais il lui survint immédiatement vers la gorge et la région de l'estomac une inflammation considérable qui le retint huit jours au lit et nécessita l'application des sangsues. L'étant allé voir, il me fit remettre un morceau du sel que je reconnus pour identique avec celui que nous avions refusé quinze jours avant. Je l'emportai pour l'analyser.

1° Un gramme fortement chauffé dans un tube a perdu 0,62.

2° Un gramme dissous dans l'eau distillée a été traité par l'acide nitrique d'abord à froid, puis à chaud. La dissolution privée de carbonate a été neutralisée par la potasse pure, puis précipitée par le nitrate de plomb neutre; le phosphate de plomb lavé et séché pesait 0,53.

3° D'une autre part, un gramme a été précipité sans décomposition préalable au moyen de l'acide nitrique par le nitrate de plomb. Le mélange de carbonate et de phosphate lavé et séché pesait 0,92.

Le carbonate redissous par l'acide acétique à chaud a laissé, la liqueur étant neutralisée, phosphate de plomb 0,52, quantité sensiblement égale à celle de la première expérience. Le sel d'ailleurs ne contenait point de sulfate, car le précipité par la baryte était complètement soluble dans l'acide nitrique.

En conséquence, il contenait carbonate de soude sec.	15,37
Phosphate.	23,64
Eau.	60,99
	100,00

J'en présente ici un échantillon. Il n'affecte, comme on peut le voir, aucunement la forme du phosphate de soude, mais plutôt celle du carbonate (rhomboèdres). Il offre çà et là des nuances opalines qui indiquent un mélange et non une combinaison définie, comme cela a lieu dans les sels doubles. Ces deux sels d'ailleurs ne sont point isomorphes et ne peuvent se mélanger d'une manière régulière.

2° *Prussiate de potasse.*

On a signalé dans le chromate de potasse une falsification que j'ai retrouvée depuis dans le prussiate jaune ; c'est celle du sulfate de potasse que l'on a fait cristalliser au milieu de la dissolution de ces sels et qui en a pris la teinte. La différence ici, c'est que le mélange n'est point à l'état de sel double, et devient, par conséquent, beaucoup moins important et bien plus facile à constater; car les cristaux de prussiate, en tables bien formées, sont toujours sensiblement purs; on reconnaît donc facilement cette fraude à la simple inspection. Les prismes hexaèdres, brillans et durs du sulfate de potasse, suffisent pour le distinguer du produit auquel il est mêlé; mais s'il est mêlé dans la pousse et les menus, l'emploi de l'eau de baryte est nécessaire. J'ai reconnu que, dans le cyanure jaune, c'est bien le cyanure qui colore, de même que c'est le chromate de potasse dans le mélange de ce sel.

3° *Des pâtes de cochenille.*

Chargé d'examiner une pâte de cochenille, le procédé qui m'a le mieux réussi pour en constater la qualité, est celui de la précipitation de la matière colorante par l'alumine en gelée, fait indiqué par M. Pelletier. La pâte fut traitée par de l'eau acidulée, et la teinture qui en résulta par l'alumine en gelée, qui ne la décolora point complètement; j'en conclus qu'elle contenait une matière colorante étrangère (peut-être laque de Brésil, car la matière colorante, non précipitée, se comporta comme l'infusion de Brésil). L'alumine décolora, au contraire, complètement une pâte de cochenille de bonne qualité.

4° *Du colcothar.*

Le colcothar est fort souvent mélangé, dans le commerce, avec de la brique pilée ou des argiles rouges; dans tous ces cas, l'ébullition, pendant quelques minutes, avec l'acide hydrochlorique (un simple tube et une lampe) laisse un résidu blanc. Le tritoxide pur se dissout en entier.

5° *Magnésie calcinée.*

Depuis quelque temps, il nous vient, à ce qu'il paraît, de Londres, de la magnésie décarbonatée, en baril, qui est livrée à un prix inférieur à celui auquel elle rentre ici à quiconque veut la fabriquer, quelle que soit l'économie qu'il apporte à cette fabrication. On conçoit qu'effectivement, en tenant compte des frais de transit et des droits d'entrée, on doive, dans cette importation, gagner sur ces deux points 58 pour o/o, puisque l'eau et l'acide carbonique entrent pour cette quantité dans la magnésie dite anglaise. Cependant, porté par le bas prix de cet article à l'examiner de plus près, j'ai trouvé que les avantages qu'il présente ne sont qu'apparens, et que s'ils paraissent tourner au profit du consommateur, c'est en réalité aux expéditeurs seuls qu'ils profitent;

cela tient à une falsification, non préjudiciable à la santé, il est vrai, mais qui doit être d'autant mieux signalée qu'elle est mieux dissimulée. Cette magnésie est un peu plus légère que la magnésie calcinée ordinaire; elle se dissout comme elle et plus facilement qu'elle, sans effervescence dans les acides. Elle ne donne l'indice d'aucune base étrangère; on la croirait donc pure; mais si on la calcine, on trouve qu'elle perd 20 pour o/o d'eau. On voit d'après cela qu'elle a une valeur absolue de 1/5 moindre que la magnésie calcinée fidèlement, et cependant, malgré les avantages de la fabrication, au lieu même de l'exploitation, de l'économie de 58 pour o/o sur les droits d'entrée et les frais de transport, elle ne présente que 1/6 à 1/7 de différence dans le prix; voilà comme on a souvent meilleur marché de payer un peu plus cher. Ce n'est pas que cette magnésie ne puisse avoir, comme l'autre, d'excellentes propriétés. S'il faut le dire même, sa facile dissolution dans les acides me ferait volontiers soupçonner qu'elle exercerait une action plus complète et plus rapide sur les aigreurs de l'estomac, sans présenter, comme le carbonate également fort soluble, l'inconvénient d'un dégagement d'acide carbonique; mais alors il faut la vendre pour ce qu'elle est, et pour son poids, et non pour un poids plus considérable que le sien.

Je soupçonne que cette magnésie, résultat de la calcination du carbonate, est mise ensuite en contact avec l'eau, soit à l'état liquide, soit à l'état de vapeur, et qu'on lui fait reprendre ainsi l'atome d'eau qu'elle a perdu par la calcination. Il est même fort probable que nos fabricans d'outre-mer, qui ont si bien calculé tous les avantages de cette importation, n'auront pas négligé non plus l'économie des 20 p. o/o d'eau sous le rapport du transport et de l'entrée, et qu'ils ont soin, pour ne rien omettre d'avantageux, de faire exécuter en France cette falsification. Dans tous les cas, si les médecins, après quelques essais de cette sorte de magnésie, la trouvent, comme je le présume, préférable à la magnésie simplement calcinée, l'art des falsifications aura été au moins une fois utile à la médecine. On pourra toujours l'introduire dans les

officines sous le nom d'hydrate. Elle fera la 3e espèce du genre magnésie. On aura donc : 1° la magnésie pure, 2° l'hydrate de magnésie, 3° le carbonate, ou, plus rigoureusement, l'hydro-carbonate. Ce dernier contient : magnésie 258,553, ac. carbonique 276,437, eau 112,435.

6° *De l'essence de roses.*

C'est plutôt une forme nouvelle de falsification qu'une falsification nouvelle que je signale ici. J'ai vu de ces beaux flacons dorés d'essence de roses, dits de Constantinople, dont l'essence prise à la surface était parfaitement pure, et prise au contraire dans la masse totale, préalablement liquéfiée par la chaleur, contenait des huiles grasses, soit de l'huile de ben, soit du blanc de baleine. On doit donc, quand on achète de l'essence de roses, liquéfier d'abord celle-ci avant d'en constater la pureté.

Je ne puis terminer la tâche que je m'étais imposée sans prendre devant vous, messieurs, l'engagement de concourir, autant qu'il sera en moi, et autant que me le permettront les connaissances dans les sciences naturelles que j'ai puisées auprès de vous, à constater et à dévoiler les falsifications, aussi funestes au vrai commerce qu'à la pharmacie et à la société. Ma position entre les sources d'approvisionnemens et les pharmaciens me rendra cette tâche plus facile, et ce serait manquer à un devoir que de ne pas la remplir.

P.-M.-E. Dubail.

TABLE DES MATIÈRES.

FIN.

EXPLICATION DE L'APPAREIL.

A. Flacon à deux tubulures rempli d'ammoniaque titrée.
B.B. Corps de pompe en verre formant éprouvette graduée.
C.C. Piston se mouvant dans l'intérieur du corps de pompe.
D. Orifice d'aspiration.
E. Orifice d'écoulement.
F. Robinet du conduit d'écoulement.
G. Robinet du conduit d'aspiration.
H. Robinet établissant une communication entre la vessie I et le flacon A.
I. Vessie remplie d'azote ou hydrogène sec.
J. Tubulure bouchée par la base du corps de pompe.
K. Tubulure bouchée par la base du conduit L.

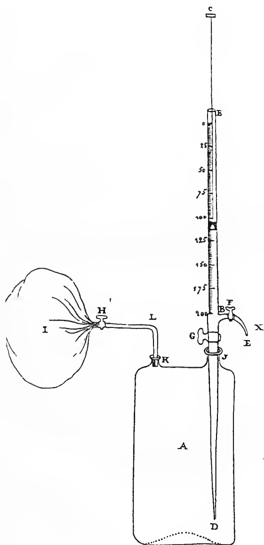
JEU DE L'APPAREIL.

Le flacon A étant exactement rempli d'ammoniaque titrée, le piston C étant en bas du corps de pompe, on ferme le robinet F, on ouvre les robinets G et H, et on soulève le piston que l'on amène exactement en O; alors on ferme les robinets ouverts, on ouvre celui qui était fermé, et l'on procède à l'addition de la liqueur acidimétrique dans la solution de sel acide, additionnée de sirop de violettes. Pour cela, il suffit d'abaisser le piston avec précaution; le liquide s'écoule goutte à goutte par l'orifice étroit E. Lorsqu'on a atteint le point convenable, on s'arrête, on ferme le robinet F, et on lit sur l'éprouvette la division à laquelle correspond la base du piston. Si l'appareil est appliqué contre une échelle graduée, on pourra, à l'aide d'un vernier, lire les fractions de division. Pour remplir de nouveau le corps de pompe, on procède comme nous avons dit.

La vessie remplie d'azote ou d'hydrogène a pour but, comme on voit, de suppléer à l'air dont le contact doit être interdit à la liqueur ammoniacale.

Nota. La principale difficulté d'exécution est celle du piston qui devra être en verre, et usé sur l'éprouvette même, à cause de l'action de l'ammoniaque sur la plupart des métaux. Il ne pourrait d'ailleurs être graissé, comme cela se pratique ordinairement; car cette graisse serait bientôt saponifiée. Cette difficulté disparaît avec la plupart des dissolutions salines.




C
B
0
25
50
75
100
125
150
175
200
B
F
X
E
G
J
H
L
I
K
A
D

ERRATA.

Page 20, ligne 1[re], *au lieu de* chaudes, *lisez :* chaud des.
Tableau, page 38, ligne 12, *au lieu de* Hany, *lisez :* Haüy.
Idem, dernière ligne, *retranchez* Médecine légale.
Page 46, ligne 2, *au lieu de* taëriformes, *lisez :* aëriformes.
Page 47, ligne dernière, *au lieu de* répondit-il, *lisez :* répondait-il.
Page 63, ligne 28, *au lieu de* devient, *lisez :* devint.
Page 65, ligne 1, *au lieu de* par, *lisez :* sans.
Page 105, ligne 4, *au lieu de* $^{2}/_{300}$, *lisez :* $^{1}/_{300}$.
Page 112, ligne 10, *au lieu de* +, *lisez :* X.
Idem, ligne 19, *au lieu de* +, *lisez :* X.
Page 117, ligne 14, *lisez :* Sel C 1 partie.
Page 122, ligne 21, *au lieu de* $1 : {}^{1}/_{2}$, *lisez :* $1 : 1\,{}^{1}/_{2}$.